

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-181334

(43)Date of publication of application : 06.07.1999

(51)Int.Cl.

C09D 5/16  
C09D 5/00  
C09D127/16  
C09D133/00  
C09D161/20  
C09D175/00  
C09D183/04  
C09D201/00

(21)Application number : 09-367347

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD  
MITSUBISHI CHEMICAL CORP

(22)Date of filing : 24.12.1997

(72)Inventor : MIZUTANI KEITA  
TOZAKI YOICHI  
OKAI TOSHIHIRO

(54) COATING COMPOSITION, FILM FORMING METHOD AND COATED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition which gives a coating film excellent in a rain contamination resistance, hardness, strength and a flaw resistance by making the composition contain a film forming resin, a partially hydrolyzed condensation compound of a specific alkoxysilane compound and an aggregate selected from between an inorganic aggregate and an organic polymer particle having a specific diameter.

SOLUTION: The composition is composed of a film forming resin preferably selected from among a thermoplastic resin, a thermosetting resin or a cold setting resin, a condensation compound obtained by partially hydrolyzing an alkoxysilane compound represented by formula  $R1-Si-(OR2)_4-n$  and condensing thereof and at least one skeleton material selected from an inorganic skeleton material having a diameter of 0.1-40  $\mu m$  and an organic polymer particle having a diameter of 0.01-30  $\mu m$  (R1 is an 1-6C alkyl, a 2-11C epoxyalkyl, a 6-12C aryl, a 2-11C alkenyl, a 7-11C aralkyl, a 2-4C acyl, an 1-5C aminoalkyl, an 1-5C mercaptoalkyl or an 1-5C haloalkyl; R2 is a 1-6C alkyl or a 2-4C acyl; and n is 0-2).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) Film plasticity resin, the (B) following general formula (1);

$R1 \text{ } n \text{ } -\text{Si}-(\text{OR}2)_{4-n} \text{ } (1)$

(R1 expresses the alkyl group of carbon numbers 1-6, the epoxy alkyl group of carbon numbers 2-11, the aryl group of carbon numbers 6-12, the alkenyl radical of carbon numbers 2-11, the aralkyl radical of carbon numbers 7-11, the acyl group of carbon numbers 2-4, the amino alkyl group of carbon numbers 1-5, the mercapto alkyl group of carbon numbers 1-5, or the halo alkyl group of carbon numbers 1-5 among a formula.) R2 The alkyl group of carbon numbers 1-6 or the acyl group of carbon numbers 2-4 is expressed. n is 0, 1, or 2. Coating constituent characterized by coming to contain at least one sort of aggregates chosen from the group to which the inorganic aggregate (c1) and particle size whose (C) magnitude is 0.1-40 micrometers become the partial hydrolysis condensate of the alkoxysilane compound which carries out partial hydrolysis of the alkoxysilane compound expressed, and is obtained by condensing, and a list from the organic macromolecule particle (c2) which is 0.01-30 micrometers.

[Claim 2] The partial hydrolysis condensate (B) of an alkoxysilane compound It sets to a general formula (1) and is R2. The tetramethoxy silane which is a methyl group and is  $n=0$  It is the partial hydrolysis condensate of the tetramethoxy silane which carries out partial hydrolysis and is obtained by condensing on the conditions of less than 100% of rates of hydrolysis. The partial hydrolysis condensate of said tetramethoxy silane The mole ratio of a silanol group (SiOH radical) and a methoxy silyl radical (SiOMe radical) The coating constituent according to claim 1 whose weight average molecular weight it is or less a (SiOH radical) / (SiOMe radical) = 1/10, the content of 2 - an octamer is 0 - 30 % of the weight, and is the thing of 1500-5000.

[Claim 3] The coating constituent according to claim 1 or 2 whose content of the aggregate (C) is 0.5 - 30 weight section to the coating constituent solid content 100 weight section.

[Claim 4] Film plasticity resin (A) is a coating constituent according to claim 1 to 3 which is thermoplastics, thermosetting resin, or room-temperature-setting nature resin.

[Claim 5] Film plasticity resin (A) is a coating constituent according to claim 4 which is at least one sort chosen from the group which it is thermoplastics and said thermoplastics becomes from the copolymerization object of polyvinylidene fluoride, polyvinylidene fluoride, and acrylic resin, the mixture of polyvinylidene fluoride and acrylic resin, and a plastisol.

[Claim 6] Film plasticity resin (A) is a coating constituent according to claim 4 which is what number average molecular weight becomes from the curing agent (a2) to which it is thermosetting resin, and hydroxyl value is 5 - 300 mgKOH/g, and said thermosetting resin reacts with the polyol resin (a1) of 500-20000, and said polyol resin (a1).

[Claim 7] Polyol resin (a1) is a coating constituent according to claim 6 which is at least one sort chosen from the group which consists of acrylic polyol resin, polyester polyol resin, fluorine-containing polyol resin, and silicone polyol resin.

[Claim 8] A curing agent (a2) is a coating constituent according to claim 6 which is at least one sort chosen from the group which consists of a block isocyanate compound and amino resin.

[Claim 9] Film plasticity resin (A) is a coating constituent according to claim 4 which is what it is room-temperature-setting nature resin, and hydroxyl value is 5 - 300 mgKOH/g, and, as for said room-temperature-setting nature resin, number average molecular weight becomes from the polyol resin (a3) of 500-20000, said polyol resin (a3), and the isocyanate curing agent (a4) to which it reacts.

[Claim 10] Polyol resin (a3) is a coating constituent according to claim 9 which is at least one sort chosen from the group which consists of acrylic polyol resin, polyester polyol resin, fluorine-containing polyol resin, and silicone polyol resin.

[Claim 11] The inorganic aggregate (c1) is a coating constituent according to claim 1 to 10 whose Mohs

hardness it is at least one sort chosen from the group which consists of a mica of a silicic-acid salt, a sulfate, a silica, a metallic oxide, diatomaceous earth, glass and nature, or composition, and is the thing of 5-8.

[Claim 12] The inorganic aggregate (c1) is a coating constituent according to claim 1 to 11 which is the glass fiber whose Mohs hardness is 5-8, whose size is 1-30 micrometers, and whose fiber length is 1-200 micrometers.

[Claim 13] The inorganic aggregate (c1) is a coating constituent according to claim 1 to 12 in which carries out partial hydrolysis of the alkoxysilane compound expressed with a general formula (1), and silane coupling processing is carried out by the partial hydrolysis condensate of the alkoxysilane compound which it comes to condense.

[Claim 14] It sets to a general formula (1) and the inorganic aggregate (c1) is R2. The tetramethoxy silane which is a methyl group and is  $n=0$  It is the partial hydrolysis condensate of the tetramethoxy silane which carries out partial hydrolysis and is obtained by condensing on the conditions of less than 100% of rates of hydrolysis. The mole ratio of a silanol group (SiOH radical) and a methoxy silyl radical (SiOMe radical) It is or less a (SiOH radical) / (SiOMe radical) = 1/10, and the content of 2 - an octamer is 0 - 30 % of the weight. The coating constituent according to claim 13 in which silane coupling processing is carried out by the partial hydrolysis condensate of the alkoxysilane compound whose weight average molecular weight is 1500-5000.

[Claim 15] The inorganic aggregate (c1) is the inorganic aggregate of the shape of fibrous [ other than a silica ], or a particle at a silica and a list. Mohs hardness is 5-8. A silicic-acid salt, a sulfate, a metallic oxide, diatomaceous earth, It is what consists of at least one sort chosen from the group which consists of a mica of glass and nature, or composition. The coating constituent according to claim 1 to 14 whose combination weight ratios with the inorganic aggregate of the shape of fibrous [ other than said silica and said silica ] or a particle are a (silica) / (the inorganic aggregates other than a silica) = 2 / 98 - 30/70.

[Claim 16] An organic macromolecule particle (c2) is a coating constituent according to claim 1 to 15 which is what consists of at least one sort chosen from the group which consists of a fluororesin, polyolefin resin, silicone resin, cellulosic resin, polyurethane resin, polyamide resin, polyester resin, phenol resin, acrylic resin, amino resin, and these modified resin.

[Claim 17] The loadings of the partial hydrolysis condensate (B) of an alkoxysilane compound are a coating constituent according to claim 1 to 16 which is 0.1 - 30 weight section to the coating constituent solid content 100 weight section.

[Claim 18] The formation approach of the contamination-resistant paint film characterized by painting a coating constituent according to claim 1 to 17 after painting a primer to a metal base.

[Claim 19] (I) fiber length or particle size of a primer is 0.1-40 micrometers to the primer solid content 100 weight section. The inorganic aggregate (c1) 0.5 of the shape of fibrous [ fibrous Mohs hardness is 5-8 ], or a particle - 30 weight sections, and/ (II) particle size is the thing which comes to contain the organic macromolecule particle (c2) 0.5 which is 0.01/30 micrometer - 30 weight sections. Or said inorganic aggregate (c1) It is at least one sort chosen from the group which consists of a mica of a silicic-acid salt, a sulfate, a silica, a metallic oxide, diatomaceous earth, glass and nature, or composition. Said organic macromolecule particle (c2) The formation approach of the contamination-resistant paint film according to claim 18 which is chosen from the group which consists of polyolefin resin, cellulosic resin, polyurethane resin, polyamide resin, polyester resin, phenol resin, acrylic resin, amino resin, and these modified resin and which are one sort of bases few.

[Claim 20] The formation approach of a contamination-resistant paint film according to claim 18 or 19 of contacting the painted metal base in water further, and advancing a hydrolysis reaction after the base material which applied the coating constituent according to claim 1 to 17 is able to be burned.

[Claim 21] The formation approach of a contamination-resistant paint film according to claim 18, 19, or 20 that the dynamic retreat tension (Tr) of the water of the contamination-resistant paint film obtained is 55 or more dyn/cm.

[Claim 22] The paint object which has the resistance to contamination characterized by being covered with the contamination-resistant paint film formed by the formation approach of a contamination-resistant paint film according to claim 18, 19, 20, or 21.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention has resistance to contamination, and relates to the coating constituent, the paint film formation approach, and paint object which are a high degree of hardness and high intensity, and were excellent in the sex with a blemish-proof.

[0002]

[Description of the Prior Art] The outdoor-type coating used for cars, such as sheathing building materials, materials for roads, and an automobile, the aircraft, etc. receives the effect of contamination of the shape of a muscle by the raindrops containing contamination by exhaust gas besides the general contamination by oily quick dry ink, food, tobacco, etc., the dust in atmospheric air, or a pollutant, and the so-called raindrops contamination. The technical technical problem about the coating constituent which has the resistance to contamination over such contamination is obtaining temporary solution. this invention persons have so far examined the paint film which has raindrops-proof stain resistance and super-low stain resistance, and the paint film which has low stain resistance also in long-term exposure.

[0003] For example, the partial hydrolysis condensate of a tetramethoxy silane and at least one sort in film plasticity resin and an inorganic system binder are included. The paint film (Japanese Patent Application No. No. 69070 [ nine to ]) whose dynamic retreat tension of water is 55 or more dyn/cm, and film plasticity resin, The paint film (Japanese Patent Application No. No. 307914 [ nine to ]) whose dynamic retreat tension of water is 55 or more dyn/cm including the ORGANO silica sol and a tetramethoxy silane partial hydrolysis condensate is excellent in resistance to contamination or super-low stain resistance, and suitable for paint of an outdoor type. Therefore, the coating constituent which realizes raindrops-proof stain resistance, low stain resistance in long-term exposure, etc. is already developed.

[0004] Brush washing etc. is performed, in order not to avoid adhesion of hydrophobic carbon or the hydrophobic dust by exhaust gas, mud, etc. but to remove such an affix on the front face in a place with building materials, such as road materials, such as interior of for example, a high-speed highway tunnel, a guard rail, a fence, and a snow glide panel, and an eye hiding panel further for buildings, such as siding material for buildings, and an apartment. However, for such powerful washing, a polluted field will be ground with a brush, and there is a possibility of attaching an abrasion to a front face, by it. Therefore, as for especially the paint film that has the resistance to contamination used for such an application, it is desirable to have sufficient paint film degree of hardness, and to have a sex with a blemish-proof.

[0005] Moreover, in the district with much snow coverage, snow glide nature is needed for the coating applied to building materials like roofing. However, in case the pollutant, the comparatively big dust, and sand particle in atmospheric air may be contained and snow slides on a place in the snow like the case of rain, a blemish may be given to front faces, such as roofing, and, in addition to slipping nature, it is expected for a sex with a blemish-proof to be also good.

[0006] However, it is difficult to satisfy the resistance to contamination of a paint film, and other military requirements, such as a degree of hardness, to coincidence. That is, although it is possible to satisfy some of engine performance and other engine performance to each contamination by devising a resinous principle, it is difficult to satisfy all military requirements to coincidence. For example, although the resistance to contamination over this can be given to the general hydrophobic contamination by quick-drying oil based ink etc. by incorporating mold-release characteristic components, such as silicone or a fluororesin, to a resinous principle, engine performance, such as raindrops-proof stain resistance and a degree of hardness, cannot be satisfied.

[0007] Moreover, also in the first above-mentioned technique (Japanese Patent Application No. No. 69070 [ nine to ]), when an inorganic system binder is used, even if the degree of hardness is enough, it may satisfy neither adhesion with a metal, nor shock resistance and workability. In the second above-mentioned technique

(Japanese Patent Application No. No. 307914 [ nine to ]), in order to make a degree of hardness high, a lot of silica sols are needed and there is no practicality even in extent which can prevent with [ of the front face by hard dust or hard snow glides, such as sand, earth and sand, and dust, ] a blemish completely.

[0008] On the other hand, in order to raise the degree of hardness and reinforcement of a paint film, adding the inorganic aggregate and the aggregate like a resin particle in coatings is also proposed. However, when such the aggregate was added in the coatings, it was difficult to obtain the paint film which sedimentation and separation arose during preservation, the storage stability of a coating got very bad, and the aggregate distributed to homogeneity.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the paint film formation approach which can form a contamination-resistant paint film using the coating constituent and this coating constituent which can form the paint film which was excellent in raindrops-proof stain resistance, and was excellent in a high degree of hardness and high intensity also in resistance to contamination at the sex with a blemish-proof, and the paint object covered with the contamination-resistant paint film in view of the above-mentioned present condition.

[0010]

[Means for Solving the Problem] This invention is (A) film plasticity resin and the (B) following general formula (1);

$R_1 n - Si(OR_2)_4 - n$  (1)

(R1 expresses the alkyl group of carbon numbers 1-6, the epoxy alkyl group of carbon numbers 2-11, the aryl group of carbon numbers 6-12, the alkenyl radical of carbon numbers 2-11, the aralkyl radical of carbon numbers 7-11, the acyl group of carbon numbers 2-4, the amino alkyl group of carbon numbers 1-5, the mercapto alkyl group of carbon numbers 1-5, or the halo alkyl group of carbon numbers 1-5 among a formula.) R2 The alkyl group of carbon numbers 1-6 or the acyl group of carbon numbers 2-4 is expressed. n is 0, 1, or 2. It is the coating constituent which comes to contain at least one sort of aggregates chosen from the group to which the inorganic aggregate (c1) and particle size whose (C) magnitude is 0.1-40 micrometers become the partial hydrolysis condensate of the alkoxysilane compound which carries out partial hydrolysis of the alkoxysilane compound expressed, and is obtained by condensing, and a list from the organic macromolecule particle (c2) which is 0.01-30 micrometers.

[0011] Moreover, this invention is the formation approach of a contamination-resistant paint film of painting the coating constituent of above-mentioned this invention, after painting a primer to a metal base. Furthermore, this invention is a paint object which has the resistance to contamination covered with the contamination-resistant paint film formed by the formation approach of the contamination-resistant paint film of above-mentioned this invention. This invention is explained in full detail below.

[0012] The coating constituent of this invention comes to contain the partial hydrolysis condensate (B) and the aggregate (C) of film plasticity resin (A) and an alkoxysilane compound. As the above-mentioned film plasticity resin (A), you may be any of thermoplastics, thermosetting resin, and room-temperature-setting nature resin. In this invention, since it is mixed with the partial hydrolysis condensate (B) of an alkoxysilane compound, the thermoplastics which does not need a catalyst from a viewpoint of the storage stability of a coating constituent is desirable. If water mixes when it is made to coexist with the catalyst of the acid used for a coating constituent, a tin system compound, etc. since the partial hydrolysis condensate (B) of the above-mentioned alkoxysilane compound has the alkoxy silyl radical as the reason as mentioned above, it is possible that the hydrolysis condensation reaction of an alkoxy silyl radical occurs etc. As the above-mentioned film plasticity resin (A), when using thermosetting resin or room-temperature-setting nature resin, it is desirable to consider as the 2 liquid type coating constituent which separated the partial hydrolysis condensate (B) and catalyst component of the above-mentioned alkoxysilane compound.

[0013] The thermoplastics used as the above-mentioned film plasticity resin (A), thermosetting resin, and room-temperature-setting nature resin are explained in full detail.

1. Although not limited especially as the thermoplastics above-mentioned thermoplastics, what consists of the copolymerization object of polyvinylidene fluoride, polyvinylidene fluoride, and acrylic resin, mixture of polyvinylidene fluoride and acrylic resin, and a plastisol, for example is desirable.

[0014] The above-mentioned polyvinylidene fluoride is the polymer of vinylidene fluoride, for example, is obtained by the polymerization using a radical polymerization initiator etc. under elevated-temperature high pressure.

[0015] The copolymerization object of the above-mentioned polyvinylidene fluoride and acrylic resin is obtained by copolymerizing vinylidene fluoride or its prepolymer, an acrylic monomer, for example, an acrylic acid, a methacrylic acid and a methyl acrylate (meta), an ethyl acrylate (meta), etc. The above-mentioned copolymerization can be obtained by carrying out the polymerization of vinylidene fluoride and the acrylic

monomer under existence of a radical polymerization initiator etc. the weight of the above-mentioned monomer — as for a mixing ratio, (vinylidene fluoride) / (acrylic monomer) = 99 / 1 - 50/50 are desirable.

[0016] The mixture of the above-mentioned polyvinylidene fluoride and acrylic resin mixes the above-mentioned polyvinylidene fluoride and the acrylic resin obtained by carrying out the polymerization of the above-mentioned acrylic monomer. As for the mixing ratio of the above-mentioned polyvinylidene fluoride and the above-mentioned acrylic resin, (polyvinylidene fluoride) / (acrylic resin) = 95 / 5 - 40/60 are desirable. It is 90 / 10 - 50/50 more preferably.

[0017] It is not limited especially as the above-mentioned plastisol, for example, polyolefines, such as a vinyl chloride sol and a polyethylene sol, etc. can be mentioned.

[0018] 2. Although not limited especially as the thermosetting resin above-mentioned thermosetting resin, polyol resin (a1) is desirable and the curing agent (a2) in which this and a reaction are possible is used together. The above-mentioned polyol resin (a1) has that desirable whose hydroxyl value is 5 - 300 mgKOH/g. If there is too little hardenability reaction radical weight that hydroxyl value is less than 5 mgKOH/g, hardenability falls and 300 mgKOH/g is exceeded, a hydrophilic radical will remain to the paint film obtained, and the water resisting property, the acid resistance, and the alkali resistance of a paint film will fall. It is 30 - 200 mgKOH/g more preferably.

[0019] The above-mentioned polyol resin (a1) has that desirable whose number average molecular weight is 500-20000. If the mechanical strength of the paint film obtained as number average molecular weight is less than 500 falls and 20000 is exceeded, the viscosity of a coating constituent will become high too much, and paintwork will fall. It is 1800-20000 more preferably.

[0020] It is not limited especially as the above-mentioned polyol resin (a1), for example, acrylic polyol resin, polyester polyol resin, fluorine-containing polyol resin, silicone polyol resin, etc. can be mentioned. These may be used independently and may use two or more sorts together. Below, these resin is explained in detail.

[0021] (i) The acrylic polyol resin above-mentioned acrylic polyol resin is obtained by copolymerizing a hydroxyl content acrylic monomer and other ethylene nature partial saturation monomers with a conventional method. It is not limited especially as the above-mentioned hydroxyl content acrylic monomer, for example, hydroxyalkyl (meta) acrylate, such as 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, and 4-hydroxy butyl (meta) acrylate, can be mentioned.

[0022] It is not limited especially as the above-mentioned hydroxyl content acrylic monomer and a copolymerizable ethylene nature partial saturation monomer. For example, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, Propyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, i-butyl (meta) acrylate, t-butyl (meta) acrylate, Alkyl (meta) acrylate, such as 2-ethylhexyl (meta) acrylate and lauryl (meta) acrylate; Styrene, Aromatic series vinyl compounds, such as vinyltoluene; Acrylonitrile, vinyl acetate, Epoxy group content monomers, such as vinyl compound; glycidyl (meta) acrylate, such as an acrylic acid and a methacrylic acid; Dimethylaminoethyl (meta) acrylate, Amino-group content monomers and acrylamides, such as diethylaminoethyl (meta) acrylate, acrylamide (meta), N-ethyl (meta) acrylamide, N, and N-butoxy methyl (meta) acrylamide and N-methylacrylamide, etc. can be mentioned. These may be used independently and may use two or more sorts together.

[0023] In order to give flexibility to a paint film and to raise the workability as a precoat metal (PCM) as the above-mentioned acrylic polyol resin, what used the monomer which contains a soft segment like the monomer which denaturalized by lactone, such as epsilon-caprolactone denaturation acrylic monomer, i.e., lactone denaturation acrylic polyol resin, is desirable.

[0024] There are some which are marketed as a monomer containing the above-mentioned soft segment. For example, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate / epsilon-caprolactone adduct, and polyalkylene glycol monochrome (meta) acrylate are marketed as plaque cel FA series and plaque cel FM series (all are the Daicel Chemical Industries, Ltd. make). As for the above-mentioned acrylic polyol resin, the alkoxy silyl radical may be introduced if needed.

[0025] (ii) The polyester polyol resin above-mentioned polyester polyol resin is the polycondensation object of the acid component which made the multiple-valued carboxylic acid the subject, and the alcoholic component which made polyhydric alcohol the subject. It is not limited especially as the above-mentioned acid component, for example, aliphatic series dicarboxylic acid, such as aromatic series dicarboxylic acid [ such as terephthalic-acid, isophthalic acid, phthalic-acid, 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, 2, and 7-naphthalene dicarboxylic acid, ] and anhydride; amber acid [ of those ], adipic-acid, azelaic-acid, sebacic-acid, dodecane dicarboxylic acid, 1, and 4-cyclohexane dicarboxylic acid, etc. can be mentioned.

[0026] as a minor constituent besides the above — lactone [ such as gamma-butyrolactone and epsilon-caprolactone, ]; — the multiple-valued carboxylic acid more than trivalent [ of aromatic series oxy-monocarboxylic acid; trimellitic acid, such as a hydroxycarboxylic acid; p-oxyethoxy benzoic acid corresponding to these a TORIMEJIN acid, pyromellitic acid, etc. ] etc. may be contained.

[0027] It is not limited especially as the alcoholic above-mentioned component. For example, ethylene glycol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1, 5-hexandiol, a diethylene glycol, triethylene glycol, 1, 4-cyclohexane diol, 1, 4-cyclohexane dimethanol, The bisphenol A alkylene oxide addition product, a bisphenol S alkylene oxide addition product; 1, 2-propanediol, Neopentyl glycol, 1, 2-butanediol, 1,3-butanediol, 1, 2-pentanediol, 2, 3-pentanediol, 1, 4-pentanediol, The aliphatic series glycol which has side chains, such as 1, 4-hexandiol, 2, 5-hexandiol, 3-methyl-1,5-pentanediol, 1, 2-dodecane diol, 1, and 2-OKUTA decane diol, can be mentioned. The polyhydric alcohol more than trivalent [ of trimethylol propane, a glycerol, pentaerythritol, etc. ] etc. may be used as a minor constituent besides the above.

[0028] The above-mentioned polyester polyol resin may be combined with other components, for example, a silicone component, an acrylic component, etc. if needed. There are some which are marketed as polyester polyol resin with which the above-mentioned silicone component was introduced, for example, TA22-293J (hydroxyl value about 170 mgKOH/g, number average molecular weight 2400 [ about ], Hitachi Chemical Co., Ltd. make) etc. can be mentioned.

[0029] (iii) The fluorine-containing polyol resin above-mentioned fluorine-containing polyol resin mixes acrylic polyol resin a hydroxyl content radical polymerization nature partial saturation monomer, a fluoro olefin monomer, and if needed to the fluorine polymer which does not have the thing obtained by carrying out copolymerization of other radical polymerization nature partial saturation monomers, or the hydroxyl with which only a fluoro olefin monomer carries out the polymerization of a fluoro olefin monomer and other radical polymerization nature partial saturation monomers, and is obtained.

[0030] It is not limited especially as the above-mentioned hydroxyl content radical polymerization nature partial saturation monomer, for example, hydroxy allyl compound ether, such as hydroxyalkyl vinyl ether; ethylene glycol monoallyl ether, such as hydroxyethyl vinyl ether, hydroxypropyl vinyl ether, hydroxy butyl vinyl ether, and hydroxy pentyl vinyl ether, diethylene glycol monoallyl ether, and triethylene glycol monoallyl ether, etc. can be mentioned.

[0031] As the above-mentioned fluoro olefin monomer, there are a 2 fluoride [ olefin ] monomer, a 3 fluoride [ olefin ] monomer, and a 4 fluoride [ olefin ] monomer, and, specifically, vinyl fluoride, vinylidene fluoride, 3 fluoride-salt-ized ethylene, tetrafluoroethylene, etc. can be mentioned.

[0032] It is not limited especially as a radical polymerization nature partial saturation monomer besides the above, but can choose from a well-known monomer suitably according to the physical properties of a paint film demanded. As such a monomer, fatty acid ester, such as aliphatic series isopropenyl, such as vinyl ether; vinyl acetate, such as alpha olefin; ethyl vinyl ether, such as ethylene, a propylene, and an isobutylene, isobutyl vinyl ether, butyl vinyl ether, and cyclohexyl vinyl ether, lactic-acid vinyl, butanoic acid vinyl, isobutyric-acid vinyl, caproic-acid vinyl, and caprylic-acid vinyl, can be mentioned, for example.

[0033] As polyol resin mixed by the above-mentioned fluorine polymer The above-mentioned hydroxyl content radical polymerization nature partial saturation monomer; (meta) Acrylic-acid 2-hydroxyethyl, Hydroxyl content acrylic monomers, such as acrylic-acid hydroxypropyl; An acrylic acid, (Meta) Alkyl ester, such as a methacrylic acid; Ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid; styrene, such as an acrylic acid and a methacrylic acid, Amides, such as amide compounds, such as vinyl aromatic series monomer; acrylic acids, such as alpha methyl styrene and vinyltoluene, and a methacrylic acid, and a derivative of those; what is made to carry out copolymerization of acrylonitrile, the methacrylonitrile, etc., and is obtained can be mentioned.

[0034] As the above-mentioned fluorine-containing polyol resin, what has the acid number may be used if needed. As an approach of introducing an acid radical into the above-mentioned fluorine-containing polyol resin, some hydroxyls of fluorine-containing polyol resin can be performed by carrying out the addition reaction of a polybasic acid anhydride, for example, the succinic anhydride etc., with a conventional method, for example.

[0035] The above-mentioned fluorine-containing polyol resin and the above-mentioned fluoro resin have some which are marketed like the 2 fluoride mold poly vinylidene fluoride (PVDF) system, the 3 fluoride mold fluoro ethylene vinyl ether copolymer (FEVE) system, and the 4 fluoride FEVE system. For example, KAINA 500 (Elf Atochem make) etc. can be used as a 2 fluoride mold PVDF system. Since this thing does not have hydroxyl, it mixes and uses hydroxyl content acrylic polyol resin. Moreover, as a 3 fluoride mold FEVE system, the Lumiflon series (Asahi Glass Co., Ltd. make), SEFURARU coat series (Central Glass Co., Ltd. make), etc. can be used, and the ZEFFLE series (Daikin Industries, LTD. make) etc. can be used as a 4 fluoride mold FEVE system. In addition, KOTAKKUSU (Toray Industries, Inc. make) etc. can be used as the so-called acrylic resin fluoride. Especially, the thing of a 3 fluoride mold FEVE system and the thing of a 4 fluoride mold FEVE system are desirable. These are used, after mixing with remaining as it is or hydroxyl content acrylic polyol resin and adjusting hydroxyl value.

[0036] (iv) The silicone polyol resin above-mentioned silicone polyol resin is mixing or denaturation silicone polyol resin which carried out the graft about the resin of others [ organopolysiloxane / the organopolysiloxane



which has at least two alcoholic hydroxyls in intramolecular, or / above-mentioned ]. As the above-mentioned silicone polyol resin, it is the following general formula which is indicated by JP,2-61481,B (2);

$\text{SiO} [ \text{Ri}^y \text{ and } \text{Rj}^z, \text{ and } ] (4-y-z)/2 (2)$

(Ri expresses among a formula hydrogen, a methyl group, the alkoxyl group of carbon numbers 1-20 or an aryl group, an ant ROKISHI radical, or the organic radical that has an ester bond, ether linkage, a urethane bond, or a carbon-carbon unsaturated bond in the chain of carbon numbers 2-100.) Rj The organic radical which has hydroxyl and has an ester bond, ether linkage, a urethane bond, and a carbon-carbon unsaturated bond in the chain of carbon numbers 2-100 is expressed. y and z are  $0 < y < 4$  and  $0 < z < 4$ , and express the positive integer with which  $2 \leq y+z < 4$  are filled. What is expressed can be used. Especially, it is the point of the ease of manufacture, paint workability, and hardenability to Ri. It is a methyl group, a propyl group, or a phenyl group, and is Rj. What it is HOC2 H4 OC3 H6-, and y and z are  $0 < y < 2$  and  $0 < z < 2$ , and is the positive integer with which are satisfied of  $y+z < 3$  is desirable.

[0037] The above-mentioned silicone polyol resin can be used combining other polyol resin. The acrylic polyol resin which hydroxyl was contained, and it was not limited as polyol resin besides the above especially when hydroxyl value was the thing of 30 - 200 mgKOH/g preferably five to 300 mgKOH/g, for example, was mentioned above, polyester polyol resin, fluorine-containing polyol resin, etc. can be mentioned. Moreover, the epoxy resin obtained from others and acrylic modified alkyd resin, acrylic denaturation polyester resin, and bisphenol A and epichlorohydrin can also be used. [ resin / these ]

[0038] The mixing ratio of the above-mentioned silicone polyol resin, and polyol resin besides the above has other polyol resin 97 - 30 desirable weight sections to silicone polyol resin 3 - 70 weight sections. If properties, such as weatherability according that silicone polyol resin is under 3 weight sections to silicone and chemical resistance, are not fully demonstrated but exceed 70 weight sections, the compatibility of silicone polyol resin and other polyol resin will fall.

[0039] When using the above-mentioned silicone polyol resin as the above-mentioned polyol resin (a1), the physical properties according to the paint film of the purposes, such as compatibility with other components, and pigment-content powder stability; adhesion, elongation, a degree of hardness, can be adjusted by using together the above-mentioned silicone polyol resin, and polyol resin besides the above.

[0040] Although not limited especially as the above-mentioned polyol resin (a1) and a curing agent (a2) in which a reaction is possible, an isocyanate compound, a block isocyanate compound, amino resin, etc. can be mentioned. Especially, a block isocyanate compound and amino resin are desirable.

[0041] It will not be limited especially if it is the compound which has at least two isocyanate radicals in 1 molecule as the above-mentioned isocyanate compound. For example, hexamethylene di-isocyanate (HMDI), Trimethyl hexamethylene di-isocyanate (TMDI) etc. — aliphatic series diisocyanate; — alicycle group diisocyanate [ , such as isophorone diisocyanate (IPDI), ]; — aromatic series-aliphatic series diisocyanate [ , such as xylylene diisocyanate (XDI), ]; — tolylene diisocyanate (TDI) — Aromatic series diisocyanate, such as 4 and 4-diphenylmethane diisocyanate (MDI); Dimer acid diisocyanate (DDI), Hydrogenated TDI (HTDI), hydrogenated XDI (H6XDI), Hydrogenation diisocyanate, such as hydrogenated MDI (H12MDI); These dimers, The poly isocyanates of the polymer more than a trimer and a tetramer; an addition product with polyhydric alcohol, such as these and trimethylol propane, water, or low-molecular-weight polyester resin etc. can be mentioned.

[0042] The above-mentioned isocyanate compound is usually used as a block isocyanate compound which blocked the reaction radical by the suitable blocking agent, in order to raise the stability of the coating constituent obtained. It is not limited especially as the above-mentioned blocking agent. For example, methylethyl ketoxime, Acetoxime, a cyclohexanone oxime, an acetophenone oxime, Oxime system blocking agents, such as a benzophenone oxime; m-cresol, Phenol system blocking agents, such as a xylenol; A methanol, ethanol, alcoholic system blocking agents, such as a butanol, 2-ethylhexanol, a cyclohexanol, and ethylene glycol monoethyl ether, — lactam system blocking agents, such as; epsilon caprolactam, —; diethyl malonate — diketone system blocking agent [ , such as acetoacetic ester, ]; — mercaptan system blocking agent [ , such as a thiophenol, ]; — urea system blocking agent [ , such as thiourea, ]; — imidazole system blocking agent; — a carbamic acid system blocking agent etc. can be mentioned. Especially, a lactam system blocking agent, an oxime system blocking agent, and a diketone system blocking agent are desirable.

[0043] The above-mentioned block isocyanate compound makes the above-mentioned isocyanate compound and the above-mentioned blocking agent react with a conventional method until the isocyanate radical of isolation is lost, and it is obtained. These have some which are marketed, for example, can use Desmodur series (the Sumitomo Bayer urethane company make), bar knock D series (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make), bamboo NETO B series (Takeda Chemical Industries, Ltd. make), coronate 2500 series (Japanese polyurethane industrial company make), etc.

[0044] When using the above-mentioned block isocyanate compound as the above-mentioned curing agent (a2),



the loadings of the above-mentioned block isocyanate compound usually have [ that what is necessary is just the amount which can offer the isocyanate radical more than the equivalent to the hydroxyl value of the above-mentioned polyol resin (a1) ] 0.8 to 1.5 desirable times of the equivalent. If too few, hardenability cannot fall, only a weak paint film can be obtained, but not only a degree of hardness but acid resistance, alkali resistance, and resistance to contamination fall, if many [ too ], since a block isocyanate compound is added so much, sufficient effectiveness over the added amount is not not only acquired, but physical properties, such as reinforcement of the paint film designed based on the physical properties of polyol resin (a1), a degree of hardness, and workability, will fall, and acid resistance and alkali resistance will fall. Moreover, it is easy to yellow a paint film and weatherability also tends to fall. It is 1.0 to 1.2 times the equivalent more preferably.

[0045] In using the above-mentioned isocyanate compound or a block isocyanate compound as the above-mentioned curing agent (a2), in order to promote a reaction with the above-mentioned polyol resin (a1), it is desirable to usually use a well-known tin compound and metal chelate compound as a catalyst.

[0046] It is not limited especially as the above-mentioned tin compound, for example, organic tin compounds, such as dibutyl tin laurate, dibutyl tin OKUTETO, and dibutyl tin diacetate, etc. can be mentioned. It is not limited especially as the above-mentioned metal chelate compound, for example, aluminum tris (acetylacetonate), titanium tetrakis (acetylacetonate), a titanium screw (acetylacetonate), a titanium bis(butoxy) screw (acetylacetonate), a titanium bis(isopropoxy) screw (acetylacetonate), a zirconium bis(butoxy) screw (acetylacetonate), a zirconium bis(isopropoxy) screw (acetylacetonate), etc. can be mentioned. Especially, a tin compound is desirable.

[0047] It is not limited especially as the above-mentioned amino resin, for example, melamine resin, guanamine resin, glycoluril resin, a urea-resin, etc. can be mentioned. Although the above-mentioned melamine resin is classified into high imino mold alkyl ether-ized melamine resin, methylol mold alkyl ether-ized melamine resin, alkyl ether-ized melamine resin, mixed alkyl ether-ized melamine resin, etc., all can be used for it, it can be burned and is selectable suitably according to the physical properties of temperature and a paint film. Since a water resisting property generally falls, as for what has an imino group and a methylol radical, it is desirable to use alkyl ether-ized melamine resin and mixed alkyl ether-ized melamine resin from the waterproof point of a paint film. The top where the storage stability of a coating constituent is good, since melamine resin serves as hydrophobicity, when the above-mentioned alkyl ether-ized melamine resin and mixed alkyl ether-ized melamine resin form a paint film, melamine resin can be unevenly distributed in the management of a paint film, surface crosslinking density can go up, and they can control osmosis in the interior of a paint film of a pollutant, and can raise resistance to contamination.

[0048] The methyl / butyl mixed ether-ized melamine resin etherified by the butylated melamine resin etherified by n-butyl and i-butyl, the methylation melamine resin etherified by the methyl group and a methyl group, n-butyl, and i-butyl as the above-mentioned alkyl ether-ized melamine resin can be mentioned. These may use what is marketed.

[0049] When using the above-mentioned amino resin as the above-mentioned curing agent (a2), 9 / 5 - 5/5 are [ that what is necessary is just the amount which can offer the alkoxyl group more than the equivalent to the hydroxyl value of polyol resin (a1) ] usually desirable [ the loadings of the above-mentioned amino resin ] as a weight ratio of [ polyol resin (a1) ]/[amino resin]. It is 8 / 2 - 6/4 more preferably.

[0050] In using the above-mentioned amino resin as the above-mentioned curing agent (a2), it usually needs the catalyst which promotes a reaction with polyol resin (a1). As the above-mentioned catalyst, it is desirable to use an acid catalyst. It is not limited especially as the above-mentioned acid catalyst, for example, organic phosphonic acid, its amine salts, etc., such as aromatic series sulfonic acids, such as dodecylbenzenesulfonic acid, Para toluenesulfonic acid, and a dinonyl naphthalene sulfonic acid, and salt; organic phosphoric acid salt; friend NOTORI (methylene phosphonic acid) of those, the 1-hydroxy ethylidene -1, and 1-diphosphonic acid, can be mentioned. Especially, the amine salt of an aromatic series sulfonic acid and an aromatic series sulfonic acid is desirable. As a counter cation of these acid catalysts, an amine is desirable.

[0051] The loadings of the above-mentioned acid catalyst usually have desirable 0.5 - 3 weight section to a total of 100 weight sections of the above-mentioned polyol resin (a1) and amino resin. If hardenability falls that it is under the 0.5 weight section, only a weak paint film is obtained, but not only a degree of hardness but acid resistance, alkali resistance, and resistance to contamination fall and 3 weight sections are exceeded, the effectiveness according to the added amount will not be acquired.

[0052] 3. Although not limited especially as room-temperature-setting nature resin above-mentioned room-temperature-setting nature resin, polyol resin (a3) is desirable and the isocyanate curing agent (a4) in which this and a reaction are possible is used together. The above-mentioned polyol resin (a3) has that desirable whose hydroxyl value is 5 - 300 mgKOH/g. If there is too little hardenability reaction radical weight that hydroxyl value is less than 5 mgKOH/g, hardenability falls and 300 mgKOH/g is exceeded, a hydrophilic radical will remain to the

paint film obtained, and the water resisting property, the acid resistance, and the alkali resistance of a paint film will fall. It is 30 - 200 mgKOH/g more preferably.

[0053] The above-mentioned polyol resin (a3) has that desirable whose number average molecular weight is 500-20000. If the mechanical strength of the paint film obtained as number average molecular weight is less than 500 falls and 20000 is exceeded, the viscosity of a coating constituent will become high too much, and paintwork will fall. It is 1800-20000 more preferably.

[0054] What it was not limited especially as the above-mentioned polyol resin (a3), for example, was illustrated as polyol resin (a1) of thermosetting resin can be mentioned. Especially, acrylic polyol resin, polyester polyol resin, fluorine-containing polyol resin, and silicone polyol resin are desirable. These may be used independently and may use two or more sorts together.

[0055] The above-mentioned isocyanate curing agent (a4) is an isocyanate compound which is not blocked by the blocking agent. If the isocyanate compound blocked as the above-mentioned isocyanate curing agent (a4) is used, it cannot harden in ordinary temperature. What it was not limited especially as an isocyanate compound by which a block is not carried out [ above-mentioned ], for example, was illustrated with the curing agent (a2) can be mentioned.

[0056] As for the above-mentioned film plasticity resin (A), pigments, such as a color pigment, an extender, and a rust preventive pigment, may be added if needed.

[0057] The partial hydrolysis condensate (B) of the alkoxysilane compound used by this invention is the following general formula (1);



(R1 expresses the alkyl group of carbon numbers 1-6, the epoxy alkyl group of carbon numbers 2-11, the aryl group of carbon numbers 6-12, the alkenyl radical of carbon numbers 2-11, the aralkyl radical of carbon numbers 7-11, the acyl group of carbon numbers 2-4, the amino alkyl group of carbon numbers 1-5, the mercapto alkyl group of carbon numbers 1-5, or the halo alkyl group of carbon numbers 1-5 among a formula.) R2 The alkyl group of carbon numbers 1-6 or the acyl group of carbon numbers 2-4 is expressed. n is 0, 1, or 2. It is the partial hydrolysis condensate of the alkoxysilane compound which carries out partial hydrolysis of the alkoxysilane compound expressed, and is obtained by condensing. The partial hydrolysis condensate (B) of the above-mentioned alkoxysilane compound plays the role of a hydrophilization agent in the paint film obtained. Moreover, the partial hydrolysis condensate (B) of the above-mentioned alkoxysilane compound can raise the degree of hardness, the acid resistance, and the alkali resistance of the paint film obtained.

[0058] Above R1 The alkyl group of carbon numbers 1-6, the epoxy alkyl group of carbon numbers 2-11, the aryl group of carbon numbers 6-12, the alkenyl radical of carbon numbers 2-11, the aralkyl radical of carbon numbers 7-11, the acyl group of carbon numbers 2-4, the amino alkyl group of carbon numbers 1-5, the mercapto alkyl group of carbon numbers 1-5, or the halo alkyl group of carbon numbers 1-5 is expressed. It is not limited especially as an alkyl group of the above-mentioned carbon numbers 1-6, for example, annular things, such as a thing; cyclopentyl group of the shape of a chain, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and n-butyl, and a cyclohexyl radical, etc. can be mentioned. Especially, since hydrolysis reactivity and condensation reaction nature are good, a methyl group, an ethyl group, and n-butyl are desirable.

[0059] It is not limited especially as an epoxy alkyl group of the above-mentioned carbon numbers 2-11, for example, gamma-glycidoxy propyl group, 3, and 4-epoxycyclohexyl radical etc. can be mentioned. It is not limited especially as an aryl group of the above-mentioned carbon numbers 6-12, for example, a phenyl group, a tolyl group, a xylyl group, etc. can be mentioned. It is not limited especially as an alkenyl radical of the above-mentioned carbon numbers 2-11, for example, a vinyl group, an allyl group, gamma-acryloyloxypropyl radical, gamma-methacryloyl oxypropyl radical, etc. can be mentioned. It is not limited especially as an aralkyl radical of the above-mentioned carbon numbers 7-11, for example, benzyl etc. can be mentioned.

[0060] It is not limited especially as an acyl group of the above-mentioned carbon numbers 2-4, for example, an acryloyl radical, a methacryloyl radical, a formyl group, an acetyl group, a propionyl radical, etc. can be mentioned. It is not limited especially as an amino alkyl group of the above-mentioned carbon numbers 1-5, for example, gamma-aminopropyl radical etc. can be mentioned. It is not limited especially as a mercapto alkyl group of the above-mentioned carbon numbers 1-5, for example, gamma-mercapto propyl group etc. can be mentioned. It is not limited especially as a halo alkyl group of the above-mentioned carbon numbers 1-5, for example, gamma-chloropropyl radical etc. can be mentioned.

[0061] Above R1 If it carries out, in consideration of the physical properties of a paint film and reactivity which are acquired, it can choose suitably. for example, the case where he wants to control the crack of a paint film or to give alkali resistance — the above R1 \*\*\*\*\* — it is well-known to choose a phenyl group etc. Usually, the above R1 If it carries out, a methyl group and an ethyl group are common, and the methyl group is used abundantly from the reactant point.

[0062] Above R2 The alkyl group of carbon numbers 1-6 or the acyl group of carbon numbers 2-4 is expressed. What it was not limited especially as an alkyl group of the above-mentioned carbon numbers 1-6, for example, was illustrated by the above R1 can be mentioned. Especially, a methyl group, an ethyl group, and n-butyl are desirable. It is not limited especially as an acyl group of the above-mentioned carbon numbers 2-4, for example, is the above R1. What was illustrated can be mentioned. Above R2 If it carries out, in consideration of hydrolysis reactivity and condensation reaction nature, a methyl group and an ethyl group are common, and a methyl group is usually used abundantly.

[0063] Above n is 0, 1, or 2. The number of Above n expresses the number of alkoxy groups, and, in the case of  $n=0$ , four organic functions and in the case of  $n=1$ , expresses two organic functions three organic functions and in the case of  $n=2$ . In the case of  $n \geq 3$ , the alkoxy silyl radical of this alkoxy silane compound is consumed in the case of hydrolysis and condensation, the number of the SiOH radical of the partial hydrolysis condensate of an alkoxy silane compound and SiOR radicals, i.e., a reactant functional group, decreases, and hardening reactivity falls. As for Above n, in this invention, it is desirable that it is 0.

[0064] It is not limited especially as the above-mentioned alkoxy silane compound. For example, a tetramethoxy silane, The alkoxy silane compound of four organic functions, such as a tetra-ethoxy silane, tetra-propoxysilane, and tetra-butoxysilane; Methyl trimethoxysilane, Methyl triethoxysilane, ethyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, The alkoxy silane compound of three organic functions, such as propyltrimethoxysilane, propyl triethoxysilane, benzyl trimethoxysilane, benzyl triethoxysilane, allyl compound trimethoxysilane, and allyl compound triethoxysilane, etc. can be mentioned. Especially, a tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, ethyltrimethoxysilane, and methyl trimethoxysilane are a tetramethoxy silane and a tetra-ethoxy silane desirable still more preferably. These may be used independently and may use two or more sorts together.

[0065] The partial hydrolysis condensate (B) of the above-mentioned alkoxy silane compound can be manufactured by the well-known approach. For example, the water and the catalyst of an initial complement are added to the above-mentioned alkoxy silane compound, and it obtains by removing the alcohol produced by hydrolysis and the condensation reaction. Moreover, after obtaining the oligomer which is the condensation product of the above-mentioned alkoxy silane compound, it can obtain also by making this oligomer react.

[0066] The initial complement of the water used for the above-mentioned hydrolysis is determined from the desired rate of hydrolysis. Since a hydrolysis reaction is expressed as  $\text{Si(OR)}_3)_4 + x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si(OR)}_3)_4 - 2x\text{OR} + 2x\text{R}_3\text{OH}$  in the case of 4 organic-functions alkoxy silane compound, the above-mentioned rate of hydrolysis is set to rate (%) of hydrolysis  $= (2x/4) \times 100 = (x/2) \times 100$ .

[0067] In this case, the water of the amount of theory required to hydrolyze and condense all alkoxy silyl radicals is added, and the case where it hydrolyzed and condenses is calculated as 100% of rates of hydrolysis. That is, let what calculated the case where water 1/2 twice the number of mols of the number of mols of all alkoxy silyl radicals which the alkoxy silane compound of four organic functions has was added, as 100% of rates of hydrolysis be a rate of hydrolysis in this invention so that clearly from the above-mentioned formula.

[0068] Usually, the rate of hydrolysis for obtaining the partial hydrolysis condensate (B) of the above-mentioned alkoxy silane compound is rate <of 0%< hydrolysis 100%. That whose rate of hydrolysis is 100% is perfect  $\text{SiO}_2$ . The thing whose thing to which the rate of hydrolysis exceeds 70% are a solid-state and is gelatinous gel or a solid-state and whose rate of hydrolysis is 65 - 70% has high viscosity, and it reacts with few moisture in air further, and gels, and since storage stability is bad, the thing of about 30 - 60% of rate of hydrolysis is the most desirable. However, since by choosing a suitable solvent may show sufficient storage stability even if it has a rate of hydrolysis near 100%, the rate of hydrolysis is not limited to the above-mentioned range.

[0069] Although not limited especially as water used for the above-mentioned hydrolysis, since the paint film engine performance will fall if impurities, such as ion, generally remain in a paint film, it is desirable to use deionized water, pure water, or ultrapure water according to the physical properties of the paint film made into the purpose etc.

[0070] It is not limited especially as a catalyst used for hydrolysis of the above-mentioned alkoxy silane compound, and a condensation reaction. For example, inorganic acids, such as a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a nitric acid, and phosphoric acid; Formic acid, a propionic acid, Organic acids, such as oxalic acid, Para toluenesulfonic acid, a benzoic acid, a phthalic acid, and a maleic acid; A potassium hydroxide, Alkali catalyst; organic metal; metal alkoxides, such as a sodium hydroxide, a calcium hydroxide, and ammonia; Dibutyl tin laurate, Organic tin compounds, such as dibutyl tin OKUCHIETO and dibutyl tin diacetate; Aluminum tris (acetylacetonate), Titanium tetrakis (acetylacetonate), a titanium bis(butoxy) screw (acetylacetonate), A titanium bis(isopropoxy) screw (acetylacetonate), Metal chelate compound, such as zirconium tetrakis (acetylacetonate) and a zirconium bis(isopropoxy) screw (acetylacetonate); boron compounds, such as boron butoxide and a way acid, etc. can be mentioned. These may be used independently and may use two or more sorts together. It is desirable to use one sort or two sorts or more especially out of the viewpoint of the storage stability of the

partial hydrolysis condensate obtained and the coating constituent obtained to a carboxylic acid, metal chelate compound, and a boron compound.

[0071] Although especially the addition of the above-mentioned catalyst is not limited, its 0.1 – 10 weight section is usually desirable to the alkoxysilane compound 100 weight section. It is 0.5 – 5 weight section more preferably.

[0072] It is not limited especially as the above-mentioned solvent, for example, organic solvents, such as alcohol, the ether, and a ketone, etc. can be mentioned.

[0073] If that whose rate of hydrolysis is less than 100% among the partial hydrolysis condensates (B) of the above-mentioned alkoxysilane compound is manufactured by the above-mentioned approach, a monomer, a dimer, a trimer, and the polymer beyond it are intermingled. However, when low molecular weight constituents, such as the above-mentioned monomer, contain, the storage stability of this partial hydrolysis condensate itself falls, or the storage stability of the coating constituent which used this may fall, and the paint film engine performance of this coating constituent, for example, a water resisting property, acid resistance, alkali resistance, crack-proof nature, etc. tend to make it fall. Therefore, it is desirable to remove first the monomer which is the alkoxysilane compound itself. As for the content of the above-mentioned alkoxysilane compound after removal (monomer), it is desirable among the partial hydrolysis condensate (B) of the above-mentioned alkoxysilane compound that it is 1 or less % of the weight. It is 0.3 or less % of the weight more preferably. It is not limited especially as the removal approach of the above-mentioned alkoxysilane compound (monomer), but can carry out by the well-known approach.

[0074] Since it is rich in reactivity and sedimentation in the coating constituent of the aggregate (C) can be prevented as a partial hydrolysis condensate (B) of the above-mentioned alkoxysilane compound, the partial hydrolysis condensate of a tetramethoxy silane is desirable. When the partial hydrolysis condensate of the above-mentioned tetramethoxy silane is used as a partial hydrolysis condensate (B) of the above-mentioned alkoxysilane compound, in case the coating constituent containing this is stiffened, it is not burned at an elevated temperature and hardening does not take long duration.

[0075] As what is hydrolyzed, condensed and obtained on the conditions of less than 100% of rates of hydrolysis among the partial hydrolysis condensates of the above-mentioned tetramethoxy silane, that whose rate of hydrolysis is 10 – 70% is desirable. If a monomer tends to remain that it is less than 10% and it exceeds 70%, since it will tend to become a difficult and big particle to control molecular weight in the range of the partial hydrolysis condensate (B) of the alkoxysilane compound used by this invention and it will be hard to dissolve it with other components, the storage stability of a coating constituent falls. It is 35 – 70% more preferably.

[0076] There are some which are marketed as a partial hydrolysis condensate of such a tetramethoxy silane, for example, MKC silicate MS 51 (% [ of adding-water cracking severity / about 40 ] and SiO<sub>2</sub>% [ of components / about 52 ], Mitsubishi Chemical make), MKC silicate MS 56 (% [ of adding-water cracking severity / about 50 ] and SiO<sub>2</sub>% [ of components / about 56 ], Mitsubishi Chemical make), etc. can be mentioned. These remove a tetramethoxy silane monomer to 1 or less % of the weight. Moreover, such weight average molecular weight is 300–1500 in standard polypropylene-glycol conversion at gel-permeation-chromatography (GPC) measurement.

[0077] In this invention, that whose mole ratios of a silanol group (SiOH radical) and a methoxy silyl radical (SiOMe radical) are or less a (SiOH radical) / (SiOMe radical) = 1/10 is more desirable as a partial hydrolysis condensate of the above-mentioned tetramethoxy silane. If many SiOH radicals exist, while a paint film with a high degree of hardness will be made, a reaction occurs during storage of a coating constituent and faults, such as thickening and gelation, tend to happen.

[0078] Moreover, as a partial hydrolysis condensate of the above-mentioned tetramethoxy silane, that whose content of 2 – an octamer is 0 – 30 % of the weight is desirable. Since the paint film engine performance is fallen and also there are many components which can be burned and sometimes vaporize when it exceeds 30 % of the weight, the hydrophilic component which exists in a paint film front face decreases, and a hydrophilic property is hard to be maintained. In addition, the content of the above 2 – an octamer is the value calculated by gas chromatography (GC), and is the value which asked for the detection sensitivity of the partial hydrolysis condensate more than a dimer as equivalent to a dimer using the TCD detector.

[0079] Furthermore, as a partial hydrolysis condensate of the above-mentioned tetramethoxy silane, that whose weight average molecular weight is 1500–5000 in standard polypropylene-glycol conversion at GPC measurement is desirable. It becomes that it is difficult to obtain a partial hydrolysis condensate with sufficient storage stability, and it difficult to become the inclination to be easy to become what it is easy to gel, and for compatibility with film plasticity resin (A) to fall, and to obtain a uniform coating constituent if the paint film engine performance falls that it is less than 1500, the amount of vaporization increases, and also are easy to be caught inside a paint film, it is hard coming to rise to surface on a front face and 5000 is exceeded, since there are many low molecular weight constituents.

[0080] There are some which are marketed as a partial hydrolysis condensate of such a tetramethoxy silane, for example, MKC silicate MSSGNP (60% of rates of hydrolysis, 0 – 30 % of the weight of contents of 2 – an octamer, weight average molecular weight 1500–3500, Mitsubishi Chemical make) etc. can be mentioned. MKC silicate MSSGNP can also be permuted by nonpolar solvents, such as a xylene, with a conventional method, although a solvent is a methanol.

[0081] In this invention the mole ratio of (SiOH radical)/(SiOMe radical) 1/10 or less [, such as the above-mentioned MKC silicate MSSGNP, ] Zero to 30% of the weight, if the content of 2 – an octamer uses that whose weight average molecular weight is 1500–5000 in standard polypropylene-glycol conversion in GPC measurement For example, when a thermoplastic fluororesin is used as film plasticity resin (A), the dynamic retreat tension (Tr) of the water of the paint film obtained shows 60 – 68 dyn/cm and a very large value, the hydrophilic property on the front face of a paint film is fully demonstrated, and it turns out that it excels in resistance to contamination or super-low stain resistance. Moreover, even if the coating constituent which used this thing contains so much the aggregate (C) explained in full detail later, its storage stability is very good.

[0082] It can set to this invention and the partial hydrolysis condensate of a tetra-ethoxy silane besides the partial hydrolysis condensate of the above-mentioned tetramethoxy silane can be used as what is hydrolyzed, condensed and obtained on the conditions of less than 100% of rates of hydrolysis among the partial hydrolysis condensates (B) of the above-mentioned alkoxysilane compound. It is SiO<sub>2</sub> although not limited especially as a partial hydrolysis condensate of the above-mentioned tetra-ethoxy silane. It carries out and 40% of thing is desirable.

[0083] The partial hydrolysis condensate of the above-mentioned tetra-ethoxy silane has some which are marketed, for example, can mention ES-40 (COL coat company make), silicate 40 (the Tama chemistry company make), TES40 (Hoechst A.G. make), the sill bond 40 (SUTOFU fur company make), ethyl silicate 40 (made in Union Carbide), etc.

[0084] The partial hydrolysis condensate of the above-mentioned tetra-ethoxy silane is oligomer, as mentioned above, the low molecular weight constituent is intermingled and the paint film engine performance falls. However, in the partial hydrolysis condensate of a tetra-ethoxy silane, even if the above-mentioned low molecular weight constituent is intermingled, the content of the above-mentioned low molecular weight constituent can choose and use few things.

[0085] In the partial hydrolysis condensate of the above-mentioned tetra-ethoxy silane, the rate of hydrolysis is usually 0 – 100%. As for that whose rate of hydrolysis is 65 – 70%, it is desirable to use it, where a partial hydrolysis condensate is diluted, without removing organic solvents, such as the medium used in case hydrolysis and condensation are performed, for example, alcohol etc., after reacting. Moreover, further, it hydrolyzes, and condensation of that in which the above-mentioned low molecular weight constituent was intermingled may be carried out, and it may be made into a partial hydrolysis condensate. When it dilutes with the above-mentioned organic solvent, as a partial hydrolysis condensate of a tetra-ethoxy silane, that whose rate of hydrolysis is 20 – 100% is desirable. A monomer tends to remain that it is less than 20%.

[0086] The loadings of the partial hydrolysis condensate (B) of the above-mentioned alkoxysilane compound have desirable 0.1 – 30 weight section to the coating constituent solid content 100 weight section. If the effectiveness of hydrophilization is small in it being under the 0.1 weight section and 30 weight sections are exceeded, the effectiveness of hydrophilization according to the added amount is not acquired, but the storage stability of a coating constituent falls, and since structural viscosity is high, it will be hard to paint. It is 1 – 10 weight section more preferably.

[0087] The aggregate (C) used by this invention is at least one sort chosen from the group which the inorganic aggregate (c1) and particle size whose magnitude is 0.1–40 micrometers become from the organic macromolecule particle (c2) which is 0.01–30 micrometers. The above-mentioned aggregate (C) raises the degree of hardness of the paint film obtained, and reinforcement, and it is used in order to raise a sex with a blemish-proof.

[0088] The magnitude of the above-mentioned inorganic aggregate (c1) is 0.1–40 micrometers. Here, when the configuration of for example, the inorganic aggregate is a particle-like thing, the die length of a path is expressed, magnitude expresses the die length of the width of face of a scale configuration, when it is a scale-like thing, and when rod-like or fibrous, it expresses the diameter (size) of \*\* or fiber. Since it can usually approximate with one of the configurations mentioned above when it is the thing of an indeterminate form, the magnitude of the approximated configuration is expressed.

[0089] Since the paint film obtained becomes uneven and a problem is in the paint film engine performance or an appearance when the magnitude of the above-mentioned inorganic aggregate (c1) becomes inadequate [ the degree of hardness of the paint film obtained as it is less than 0.1 micrometers, and reinforcement ] and exceeds 40 micrometers, it is limited to the above-mentioned range. Preferably, it is 1–20 micrometers. Therefore, as for

a less than 0.1-micrometer thing, particle size is not contained in the inorganic aggregate (c1) in this invention like the usual pigment for coatings, for example, a color pigment, an extender, and a rust preventive pigment. [0090] As for the above-mentioned inorganic aggregate (c1), it is desirable that Mohs hardness is 5-8. If the degree of hardness of the paint film obtained as it is less than five, and reinforcement may become inadequate, a sex with a blemish-proof may become inadequate and 8 is exceeded, since grinding is difficult, it is too large as the aggregate for coatings, and the paint film engine performance becomes inadequate. It is 6-7 more preferably.

[0091] it limits especially as the above-mentioned inorganic aggregate (c1) — not having — for example, silicic-acid calcium, a feldspar, etc. — removing — it is — acid chloride; — what supported calcium ion can be mentioned to the melting alloy; silica support of inorganic substance powder, such as a mica; milt balun; kaolin of the silica; metallic-oxide; diatomaceous earth; glass; nature or composition of sulfate; fused silica, such as gypsum and a barium sulfate, a quartz, a wet silica, a dry type silica, etc., clay, and talc. Especially, the mica of a silicic-acid salt, a sulfate, a silica, a metallic oxide, diatomaceous earth, glass, nature, or composition is desirable, and silicic-acid calcium, a barium sulfate, and a glass fiber are more desirable. These may be used independently and may use two or more sorts together.

[0092] The thing whose Mohs hardness is 5-8, whose diameter is 1-30 micrometers as the above-mentioned glass fiber and whose fiber length is 1-200 micrometers is desirable. When this thing is used, the degree of hardness of the paint film obtained is very high, and since it excels in paint film reinforcement and flexibility, it is suitable for PCM.

[0093] There are some which are marketed as the above-mentioned inorganic aggregate (c1). Specifically, it is the micro mica C4000 (a mica and the magnitude of 10 micrometers), the shape of a scale, Mohs hardness 2.5, and the; microcell C by the Shiroishi calcium company (silicic-acid calcium —) the magnitude of 3.4 micrometers, an indeterminate form, Mohs hardness 5-6, the Shimada quotient firm make, and Microcell E (silicic-acid calcium —) the magnitude of 2.1 micrometers, an indeterminate form, Mohs hardness 5-6, the Shimada quotient firm make, and MINEKKUSU #7 (a feldspar —) the magnitude of 4.5 micrometers, Mohs hardness 5-6, and Shiroishi industrial company make —; precipitated barium sulphate B54 (a barium sulfate —) magnitude [ of 1.2 micrometers ], Mohs hardness 3.0-3.5, and; Hari Mick S-CO (fused silica —) by Sakai Chemical Industry Co., Ltd. the particle size of 23 micrometers, a globular shape, Mohs hardness 7, the Micron make, and silica powder SP-10 (a quartz —) magnitude [ of 8 micrometers ], Mohs hardness 7, Osaka ceramic industry company make, and nip seal SS70B (a wet silica —) The magnitude of 3.8-4.5 micrometers, Mohs hardness 7, Japanese silica industrial company make, Syloid 244(wet silica, magnitude [ of 1.8 micrometers ], indeterminate form, Mohs hardness 7, made in Devi Fuji Son);MIO#40 (an iron oxide —) the shape of the magnitude of 21 micrometers, and a scale, Mohs hardness 5.5, and the Kikuchi color company make —; micro glass surface TORANDO REV-1 (alkali-free-glass fiber —) The path of 13 micrometers, die length of 35 micrometers, fibrous, Mohs hardness 6.5, Japanese glass fiber company make, GB210 (a glass bead, the particle size of 30 micrometers, a globular shape, Mohs hardness 6.5, Japanese glass fiber company make), etc. can be mentioned. moreover — these — others — the SANKI light YO4 (the hollow bead of SiO<sub>2</sub> and aluminum 2O<sub>3</sub> —) the particle size of 40 micrometers, a globular shape, and; BAGESU ice bark (SiO<sub>2</sub> and aluminum 2O<sub>3</sub>, and TiO<sub>2</sub> —) by Sanki Engineering Co., Ltd. The magnitude of 1.4 micrometers, the Burgess pigment company make, sepiolite (the grinding article of SiO<sub>2</sub>, aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, and CaO-MgO, magnitude of 30 micrometers, Shiroishi calcium company make), etc. may be used.

[0094] In this invention, in order to raise more the stability in the inside of the coating constituent of the above-mentioned inorganic aggregate (c1), it is desirable to use that by which silane coupling processing was carried out as the inorganic aggregate (c1). As the above-mentioned silane coupling processing, it can carry out by adding a silane coupling agent 10 - 50 weight sections, and making them react to the inorganic aggregate (c1) 100 weight section etc., for example. In an above-mentioned approach, the addition of a silane coupling agent has desirable within the limits of the above. If the storage stability of the coating constituent obtained as they are under 10 weight sections, acid resistance, alkali resistance, and gloss are not improved but 50 weight sections are exceeded, paint film engine performance, such as a paint film degree of hardness, a water resisting property, and moisture resistance, will fall.

[0095] As a reaction condition of the above-mentioned silane coupling processing, although what is necessary is just to make it react one day or more at a room temperature, when a reaction needs to be promoted for compaction of reaction time etc., you may warm to suitable temperature. Under the present circumstances, it is necessary to warm to extent from which a silane coupling agent condenses mutually and starts neither the rise of viscosity, nor generating of gelation.

[0096] Moreover, in case a coating is manufactured as silane coupling processing using the silicate which acts as a silane coupling agent besides a \*\*\*\*, it can also process in the phase of preparing a pigment-content powder



paste. What is necessary is to specifically mix the Maine binder which makes pigment-content powder resin or distributed resin serve a double purpose, pigments, such as a color pigment and an extender, and the silicate which acts as a silane coupling agent to the pigment 100 weight section at a rate of the silicate 1 which acts as a silane coupling agent - 10 weight sections, and the Maine binder 10 - 50 weight sections, and for the usual means, such as a glass bead mill, just to distribute. In addition, since the above-mentioned Maine binder and the silicate which acts as a silane coupling agent may cause the fault of condensing at the time of distribution, it needs to care about combination.

[0097] Although not limited especially as the above-mentioned silane coupling agent, it is desirable to use the partial hydrolysis condensate of the alkoxysilane compound expressed with the above-mentioned general formula (1). As an example of an alkoxysilane compound expressed with the above-mentioned general formula (1)

Although mentioned above, others, for example, trimethylmethoxysilane, trimethylethoxysilane, Phenyltrimethoxysilane, diphenyldimethoxysilane, isobutyl trimethoxysilane, n-decyltrimethoxysilane, n-hexadecyl trimethoxysilane, 1, a 6-bis(trimethoxysilyl) hexane, gamma-ureido propyl triethoxysilane, gamma-dibutylamino propyltrimethoxysilane, nona fluoro butyl ethyltrimethoxysilane, gamma-glycidoxy propyl methyl dimethoxysilane, gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl trimethoxysilane, gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl methyl dimethoxysilane, Gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, methyl trimethoxysilane, Methyl triethoxysilane, gamma-chloropropyltrimethoxysilane, gamma-ANIRINO propyltrimethoxysilane, cyclohexyl methyl dimethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, dimethyldimethoxysilane, octadecyl dimethyl [3-(trimethoxysilyl) propyl] ammoniumchloride, etc. can be mentioned.

[0098] Especially, since it is easy to react with a SiOH radical, it sets to the above-mentioned general formula (1), and it is  $n=1$  and R2. The thing of the trimethoxysilyl mold which is a methyl group is desirable. In this case, R1 What is gamma-methacryloxypropyl radical, gamma-glycidoxy propyl group, a methyl group, an ethyl group, a vinyl group, a phenyl group, n-propyl group, i-propyl group, i-butyl, n-decyl group, n-hexadecyl radical, a trimethoxysilyl hexyl group, gamma-dibutylamino propyl group, and a nona fluoro butyl ethyl group is desirable. Specifically, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, vinyltrimethoxysilane, gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, etc. can be mentioned.

[0099] In order to stabilize the above-mentioned inorganic aggregate (c1) more Inside R2 of the alkoxysilane compound expressed with the above-mentioned general formula (1) as the above-mentioned silane coupling agent The tetramethoxy silane which is a methyl group and is  $n=0$  It is the partial hydrolysis condensate of the tetramethoxy silane obtained by performing partial hydrolysis condensation on the conditions of less than 100% of rates of hydrolysis. The mole ratios of a silanol group (SiOH radical) and a methoxy silyl radical (SiOMe radical) are or less a (SiOH radical) / (SiOMe radical) = 1/10, the content of 2 - an octamer is 0 - 30 % of the weight, and it is desirable to use that whose weight average molecular weight is 1500-5000.

[0100] Moreover, in this invention, since a degree of hardness can be raised and a paint film appearance also becomes good as the above-mentioned inorganic aggregate (c1) even if the loadings to a coating constituent are little, it is desirable to use together the inorganic aggregate of the shape of fibrous [ other than silicas such as a mica of a silicic-acid salt, a sulfate, a metallic oxide, diatomaceous earth, glass, nature, or composition, ] or a particle and a silica. In this case, a (silica) / (the inorganic aggregates other than a silica) = 2 / 98 - 30/70 have a desirable combination weight ratio with the inorganic aggregate of the shape of fibrous [ other than the above-mentioned silica and the above-mentioned silica ], or a particle. If there is no effectiveness which uses a silica together as the combination weight ratio of the above-mentioned silica is less than two and 30 is exceeded, a degree of hardness will become inadequate.

[0101] In addition, 1-5 micrometers has [ the above-mentioned silica ] desirable magnitude among the above-mentioned inorganic aggregates (c1). Generally its particle size is as small as 0.01-0.1 micrometers, and since it is necessary to add in large quantities and a problem arises in the storage stability of a coating constituent in order to make a degree of hardness required for the paint film obtained discover, in case a silica is used for silica impalpable powder like colloidal silica or a gaseous-phase method silica in this invention, it is desirable [ impalpable powder ] to use that whose magnitude is 1-5 micrometers.

[0102] The organic macromolecule particle (c2) used by this invention gives reinforcement to a paint film, and gives a sex with a blemish-proof, and also it can add design nature and slipping nature to a paint film. The particle size of the above-mentioned organic macromolecule particle (c2) is 0.01-30 micrometers. If the pressure mark at the time of coiling picking and the paint film at the time of formation processing get it damaged that it is less than 0.01 micrometers, the effectiveness of a sex with a blemish-proof becomes inadequate to the blemish of a paint film blemish, and the wear of a molding machine and the paint film at the time of paint film washing at the time of construction and it exceeds 30 micrometers, since the paint film obtained will become uneven, reinforcement will be missing and a problem will arise in the paint film engine performance or an appearance, it is



limited to the above-mentioned range. Preferably, it is 1-20 micrometers.

[0103] Although not limited especially as resin which constitutes the above-mentioned organic macromolecule particle (c2) Fluororesins, such as polytetrafluoroethylene; Styrene / isoprene copolymer, Polyurethane resin; polyamide resin; polyester resin; phenol resin, such as polyolefin resin; silicone resin; cellulosic resin; acrylic urethane resin, such as ethylene / acrylic copolymer, polyethylene, and polystyrene; Polymethylmethacrylate, Amino resin, such as acrylic resin; benzoguanamine condensates, such as styrene/acrylic resin, and a polyacrylonitrile, a melamine / formaldehyde copolymer, and a urea / formaldehyde copolymer; these modified resin etc. is desirable.

[0104] There are some which are marketed as the above-mentioned organic macromolecule particle (c2). concrete — for example, RUBURON L2 (polytetrafluoroethylene —) the particle size of 5 micrometers, the Daikin Industries, LTD. make, and SEFURARURUBUF (polytetrafluoroethylene —) the particle size of 5 micrometers, the Central Glass Co., Ltd. make, and Fluon L169J (polytetrafluoroethylene —) the particle size of 12 micrometers, and the Asahi Glass Co., Ltd. make —;FR3 (styrene / isoprene copolymer —) the particle size of 10-30 micrometers, the Soken Chemical & Engineering make, and the flow bead EA209 (ethylene / acrylic copolymer —) the particle size of 1-25 micrometers, the Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd. make, and Fluothane UF (polyethylene —) particle-size [ of 25 micrometers ], Gifu shellac company make, and fine pearl PB3006E (polystyrene —) the particle size of 6 micrometers, and; toss pearl 120 (silicone resin —) by Sumitomo Chemical Co., Ltd. the particle size of 2 micrometers, and the Toshiba Silicone make —;SP104S (acrylic urethane resin —) Particle size of 10 micrometers, NIPPON SHOKUBAI Co., Ltd. make; orgasole 2002D (Nylon 12 and the particle size of 18-22 micrometers) ; by Japanese Lil Sun Co., Inc. — BARINAKKUSU FC600P (polyester resin —) the particle size of 25 micrometers or less, and; bell pearl R900 (phenol resin —) by Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. the particle size of 1-20 micrometers, and;MPby Kanebo, Ltd. 100 series (polymethylmethacrylate —) the particle size of 0.35-2.0 micrometers, the Soken Chemical & Engineering make, and SGP-70C (styrene / acrylic copolymer —) the particle size of 20-30 micrometers, the Soken Chemical & Engineering make, and JURIMAMB10A (a polyacrylonitrile —) the particle size of 20-30 micrometers, and the Nippon Junyaku; EPO star L (a benzoguanamine condensate —) the particle size of 10-20 micrometers, the NIPPON SHOKUBAI Co., Ltd. make, and the EPO star S12 (a melamine / formaldehyde copolymer —) The particle size of 1.2 micrometers, the NIPPON SHOKUBAI Co., Ltd. make, the EPO star M30 (a formaldehyde condensation product, particle size of 3 micrometers, NIPPON SHOKUBAI Co., Ltd. make), the PAKO pack M3 (a urea / formaldehyde copolymer, the particle size of 5 micrometers, product made from RONZAJAPAN), etc. can be mentioned.

[0105] As for the above-mentioned aggregate (C), in this invention, it is desirable to use it combining the above-mentioned inorganic aggregate (c1) and the above-mentioned organic macromolecule particle (c2). As a desirable combination, for example A feldspar/polytetrafluoroethylene, A feldspar / wet silica / polytetrafluoroethylene, a feldspar / dry type silica / polytetrafluoroethylene, A glass fiber/polytetrafluoroethylene, a glass fiber / wet silica / polytetrafluoroethylene, A glass fiber / dry type silica / polytetrafluoroethylene, a glass fiber/Nylon 12, a glass fiber / wet silica / Nylon 12, a glass fiber/polymethylmethacrylate, A glass fiber / wet silica / polymethylmethacrylate, a glass fiber/polyacrylonitrile, a glass fiber / wet silica / polyacrylonitrile, etc. can be mentioned.

[0106] The mixing ratio of the above-mentioned inorganic aggregate (c1) and the above-mentioned organic macromolecule particle (c2) can be suitably set up according to the paint film engine performance for which it asks, for example, a degree of hardness, a sex with a blemish-proof, slipping nature, an appearance, etc.

[0107] The loadings of the above-mentioned aggregate (C) have desirable 0.5 - 30 weight section to the coating constituent solid content 100 weight section. If a degree of hardness and reinforcement are not discovered as it is under the 0.5 weight section, but a sex with a blemish-proof becomes inadequate and the 100 weight sections are exceeded, paint film reinforcement and workability will fall and surface smooth nature and gloss will not be acquired. It is 0.5 - 20 weight section more preferably.

[0108] In the coating constituent of this invention, storage stability (sedimentation stability) is securable, blending the above-mentioned aggregate (C) comparatively so much. Generally, if the inorganic aggregate (c1) is used as the aggregate (C), the aggregate sediments with time and it is known that the storage stability of a coating will worsen. If such a coating is used, a uniform paint film is no longer obtained, it becomes easy to pass moisture, and corrosion resistance improvement cannot be expected.

[0109] As a result of repeating examination variously that this fault should be conquered, this invention persons set to the coating constituent which used together the partial hydrolysis condensate (B) of the aggregate (C) and an alkoxysilane compound, and are SiO<sub>2</sub>. It found out that large stabilization of the aggregate (C) containing a component was realized. That is, in this invention, since it reacts or adsorbs and a silicate component is stable around the inorganic aggregate (c1) in a coating constituent even if it is the case where the inorganic aggregate

(c1) with large specific gravity as the aggregate (C) is used comparatively so much, since the partial hydrolysis condensate (B) of an alkoxysilane compound is used as a coating component, sedimentation of the inorganic aggregate (c1) can be controlled. Moreover, storage stability can be raised more by carrying out silane coupling processing of the inorganic aggregate (c1). Furthermore, stabilization since stabilization of the inorganic aggregate (c1) which is easy to sediment was attained in the concomitant use system with the inorganic aggregate (c1), when the organic macromolecule particle (c2) which is the organic aggregate is used for the coating constituent of this invention will also be attained. Therefore, in this invention, the loadings of the aggregate (C) used in order to raise the degree of hardness of the paint film obtained and reinforcement can be made [ many ].

[0110] Moreover, by the partial hydrolysis condensate (B) of the above-mentioned alkoxysilane compound, since the coating constituent of this invention can raise the resistance to contamination of the paint film obtained, it can combine a high degree of hardness, a sex with a blemish-proof, and resistance to contamination, can obtain the paint film excellent in the paint film engine performance, and it can be suitably used for it as an outdoor-type coating. Furthermore, since the paint film which has sufficient reinforcement and was excellent also in slipping nature can be formed when using an organic macromolecule particle (c2) as the aggregate (C), it is applicable also to the materials as which snow glide nature, such as roofing of a district with much snow coverage, is required.

[0111] The paint film formation approach of this invention is the formation approach of a contamination-resistant paint film of painting the coating constituent of this invention mentioned above, after painting a primer to a metal base.

[0112] it limits especially as the above-mentioned metal base — not having — for example, thing [ of the shape of tabular / of metal materials, such as a galvanized steel sheet, an alloying galvanized steel sheet, zinc / aluminum plating steel plate, an aluminum plating steel plate, aluminum and its alloy, copper and its alloy, titanium and its alloy, a vacuum evaporatio metal, a stainless steel plate, and cold rolled sheet steel, /, or a sheet ]; — the formation object of these metal materials etc. can be mentioned.

[0113] As for the above-mentioned metal base, it is desirable to use that to which for example, phosphoric acid zinc processing, reaction type chromate treatment, spreading mold chromate treatment, etc. were performed for the front face generally. Moreover, thin film mold organic compound covering may be further given to the front face to which chromate treatment was performed.

[0114] In the paint film formation approach of this invention, in order to raise the adhesion of the above-mentioned metal base and the above-mentioned coating constituent, a primer is painted by the above-mentioned metal base. As for the above-mentioned primer, it is desirable that it is at least one sort chosen from the group which consists of an epoxy resin system primer, a polyurethane modified epoxy resin system primer, and a polyester resin system primer.

[0115] Fiber length or particle size is 0.1–40 micrometers, and the above-mentioned primer has the desirable thing which the inorganic aggregate (c1) of the shape of fibrous [ fibrous Mohs hardness is 5–8 ], or a particle, and at least one sort of aggregates (C) chosen from the group which particle size becomes from the organic macromolecule particle (c2) which is 0.01–30 micrometers come to contain, in order to raise the degree of hardness of the paint film obtained more.

[0116] The above-mentioned fiber length or particle size is 0.1–40 micrometers, and what was illustrated as the aggregate (C) which it was not limited especially as the inorganic aggregate (c1) of the shape of fibrous [ fibrous Mohs hardness is 5–8 ], or a particle, for example, was explained in the coating constituent of this invention can be mentioned. What was illustrated as the aggregate (C) which it was not limited especially as an organic macromolecule particle (c2) whose above-mentioned particle size is 0.01–30 micrometers, for example, was explained in the coating constituent of this invention can be mentioned. Especially, polyolefin resin, cellulosic resin, polyurethane resin, polyamide resin, polyester resin, phenol resin, acrylic resin, amino resin, and these modified resin are desirable.

[0117] The content of the above-mentioned aggregate (C) has desirable 0.5 – 30 weight section to the above-mentioned primer solid content 100 weight section. If the effectiveness which raises the degree of hardness of a paint film as it is under the 0.5 weight section is too small and exceeds 30 weight sections, surface smooth nature will be spoiled or paint film reinforcement and workability will fall.

[0118] The method of application which is not limited especially as the method of application of the above-mentioned coating constituent, for example, is used generally [ a roll coater, an air spray, airless spray, a curtain flow coater, etc. ] can be mentioned. These are suitably chosen according to the purpose of using a base material. In paint of the above-mentioned coating constituent, although not limited especially as thickness of the paint film obtained, it is desirable to usually paint so that desiccation thickness may be set to 5–100 micrometers.

[0119] In this invention, it is desirable that the dynamic retreat tension ( $Tr$ ) of the water of the paint film obtained is 55 or more dyn/cm. Here, the dynamic retreat tension ( $Tr$ ) of the above-mentioned water is a measurable value only by physical measurement, without measuring using the measuring device shown in drawing 1 according to the approach (the Society of Rheology, Japan, the collection of the 43rd rheology debate lecture summaries 233 pages, 1995) of Kubo and Ueda, and being dependent on a special theoretical premise. In Japanese Patent Application No. No. 301339 [ eight to ], this invention persons found out that the paint film the dynamic retreat tension ( $Tr$ ) of the above-mentioned water indicates 47 or more dyn/cm to be discovered clear raindrops-proof stain resistance, and showed clearly that dynamic retreat tension ( $Tr$ ) of the above-mentioned water can be made into the index of raindrops-proof stain resistance.

[0120] The dynamic retreat tension ( $Tr$ ) of the above-mentioned water becomes inadequate [ resistance to contamination and the raindrops-proof stain resistance especially in prolonged exposure ] for them to be less than 55 dyn/cm. They are 60 or more dyn/cm more preferably. In this invention as the above-mentioned partial hydrolysis condensate a tetramethoxy silane It is the partial hydrolysis condensate obtained by performing partial hydrolysis condensation on the conditions of less than 100% of rates of hydrolysis. The mole ratio of a silanol group ( $SiOH$  radical) and a methoxy silyl radical ( $SiOMe$  radical) It is or less a ( $SiOH$  radical) / ( $SiOMe$  radical) = 1/10, and the content of 2 - an octamer is 0 - 30 % of the weight, and dynamic retreat tension ( $Tr$ ) of the water of a paint film can be made into 60 or more dyn/cm by using that whose weight average molecular weight is 1500-5000.

[0121] Baking conditions can be suitably changed according to the reaction temperature of the above-mentioned coating constituent, and it is usually desirable to carry out in 250 degrees C and the range for 30 seconds from 140 degrees C and 20 minutes so that dynamic retreat tension ( $Tr$ ) of the water of the paint film obtained may be made into 55 or more dyn/cm. In baking in a short time for 30 seconds - about 2 minutes, it is common to manage temperature by attainment board temperature and to make it 190-230 degrees C. Moreover, when the above-mentioned coating constituent is an ordinary temperature desiccation coating, it is made to dry one week or more more preferably the 1st day or more at a room temperature on two to the 3rd.

[0122] In the paint film formation approach of this invention, so-called two quart / 1 BEKU which can be burned, applies the above-mentioned coating constituent further after applying a primer, without so-called two quart / 2 BEKU which can apply the above-mentioned coating constituent on it, and can be burned being sufficient, and being burned after applying the above-mentioned primer, and can be burned on coincidence are sufficient as paint and baking of the above-mentioned primer and the above-mentioned coating constituent.

[0123] After the paint film formation approach of this invention is able to be burned in the base material which applied the above-mentioned coating constituent, it is desirable to contact the above-mentioned metal base in water, and to advance a hydrolysis reaction further. Since the  $SiOR$  radical on the front face of a paint film can be efficiently hydrolyzed on a  $SiOH$  radical by contacting the above-mentioned metal base in water, the method of contacting a metal base in water, after being burned is effective for raising the resistance to contamination of a paint film.

[0124] The paint object with which the paint film was formed as mentioned above shows good resistance to contamination, is a high degree of hardness, and since it is excellent in the sex with a blemish-proof, it is suitable as base materials, such as a building used outdoors and road materials. The above-mentioned paint object is also one of this inventions.

[0125] Since the paint film formation approach of this invention is painting the coating constituent of this invention mentioned above after painting a primer on the surface of a metal base, the adhesion of a metal and a paint film can form the paint film which is good, was excellent in the high degree of hardness at the sex with a blemish-proof, and good resistance to contamination is not only shown, but was excellent in the paint film engine performance. Moreover, when the above-mentioned primer contains the aggregate (C), the degree of hardness of the paint film obtained and reinforcement can be raised more, and a sex with a blemish-proof can be raised further.

[0126] Can apply the coating constituent and the paint film formation approach of this invention also to PCM and postcoat metal, and the description which has good resistance to contamination, a degree of hardness, a sex with a blemish-proof, slipping nature, etc. is employed efficiently. Exterior \*\* [ , such as a road materials; bench ], such as structural materials; fences, such as roofing and a wallplate, the pole, a guard rail, a sound-proof wall of a highway, digit covering, and tunnel interior material etc.; it is suitable for especially the application than to which greater importance is attached to the resistance to contamination of outdoor metal goods, such as canal material, a sex with a blemish-proof, snow glide nature, etc.

[0127]

[Example] Although an example is hung up over below and this invention is explained to it in more detail, this invention is not limited only to these examples.

[0128] Example 1 of manufacture To the reactor equipped with the synthetic heating apparatus, agitator, and reflux condenser of acrylic polyol resin Teaching and stirring the xylene 49 weight section and the cyclohexanone 10 weight section, to 115 degrees C, carry out a temperature up and it holds. The methyl methacrylate 36.7 weight section, the ethyl methacrylate 31.4 weight section, And the mixture 100 weight section which consists of 2-hydroxyethyl methacrylate / the epsilon-caprolactone (1:2) addition product (PCL FM-2, Daicel Chemical Industries, Ltd. make) 31.9 weight section, Mixture with the t-butylperoxy2-ethylhexanoate 4.5 weight section was dropped over 3 hours from the dropping funnel. It kept at 115 degrees C for 30 minutes after dropping termination, and, subsequently the t-butylperoxy2-ethylhexanoate 0.5 weight section was added. It stirred at 115 degrees C after addition for further 2 hours, the reaction was ended, and acrylic polyol resin (A-1) was obtained. The obtained acrylic polyol resin (A-1) was 50.0% of nonvolatile matters, hydroxyl value 50 mgKOH/g, the SP value 11.5, and number average molecular weight 5000.

[0129] Example 2 of manufacture The dimethyl terephthalate 36.2 weight section, the neopentyl glycol 20.1 weight section, and the 1,6-hexanediol 22.8 weight section were taught and heated to the reactor equipped with the synthetic heating apparatus, the agitator, the reflux equipment, the water separator, fractionating tower, and thermometer of polyester polyol resin. After the raw material dissolved and stirring became possible, the dibutyl tin oxide (DBTL) 0.02 weight section was supplied, stirring was started, the ester exchange reaction was performed, and the methanol was distilled off. After cooling to 100 degrees C, the isophthalic acid 31.0 weight section and the epsilon-caprolactone (plaque cel M, Daicel Chemical Industries, Ltd. make) 4.2 weight section were taught, and the temperature up of the reaction temperature was carried out to 250 degrees C. However, the temperature up of between 180-250 degrees C was carried out with constant temperature and constant speed over 4 hours. The generated condensation water was distilled off out of the system. It was kept warm in the place which amounted to 250 degrees C, the xylene 5 weight section was gradually added as a reflux solvent 1 hour after incubation and in the reactor, it switched to the condensation under solvent existence, and the reaction was continued. The reaction was ended in the place where the resin acid number reached 1.0 mgKOH/g, it cooled to 100 degrees C, and 50 weight sections, in addition polyester polyol resin (A-2) were obtained [ Solvesso 150 ] for 50 weight sections and a cyclohexanone. The obtained polyester polyol resin (A-2) was 50% of nonvolatile matters, hydroxyl value 15 mgKOH/g, and number average molecular weight 8000.

[0130] Example 3 of manufacture The synthetic styrene 210.0 weight section of acrylic resin, the methyl-methacrylate 160.0 weight section, the acrylic-acid n-butyl 59.0 weight section, the methacrylic-acid 2-hydroxyethyl 57.0 weight section, the methacrylic-acid 5.0 weight section, the kaya ester O(t-butylperoxy2-ethylhexanoate, Nippon Kayaku Akzo make) 7.0 weight section, the toluene 327.0 weight section, and the butyl-acetate 99.0 weight section were made to react with a conventional method at 110\*\*2 degrees C. Furthermore, the mixed liquor which consists of the kaya ester O2.5 weight section and the toluene 20 weight section was dropped, it held at 250 degrees C for 1.5 hours, and acrylic resin (A-3) was obtained. The obtained acrylic resin (A-3) was acid-number 6.0 mgKOH/g, hydroxyl value 50 mgKOH/g, number average molecular weight 13000, the glass transition temperature of 67 degrees C, and 50% of nonvolatile matters. Hereafter, each loadings shall be expressed with a solid content ratio among this specification.

[0131] The example 1 acrylic polyol resin (A-1) 50 weight section, the titanium oxide pigment (TIPAQUE CR 91, Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make) 50 weight section, Partial hydrolysis condensate [ of a tetramethoxy silane ] \*\* (50% of rates of hydrolysis) Eight 41 % of the weight weight sections of contents of weight average molecular weight 1020 and 2 - an octamer, The glass fiber (micro surface TORANDO REV-1, path [ of 13 micrometers ], die-length [ of 35 micrometers ], Mohs hardness 6.5, Japanese glass fiber company make) 5 weight section was supplied to SG mill, and it distributed at 30 degrees C with the glass bead for 1.5 hours. When degree of dispersion was measured with the fineness gage, it was 5 microns or less. Furthermore, DBTL was added 0.1% of the weight to solid content as a catalyst with the block isocyanate (De Dis module BL3175, Sumitomo Bayer urethane company make) 15 weight section, it stirred in DISUPA, and the coating constituent was prepared.

[0132] The example 2 polyester polyol resin (A-2) 50 weight section, the titanium oxide pigment (TIPAQUE CR 91, Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make) 50 weight section, Partial hydrolysis condensate [ of a tetramethoxy silane ] \*\* (55% of rates of hydrolysis) Five 26.8 % of the weight weight sections of contents of weight average molecular weight 1800 and 2 - an octamer, Glass fiber (micro surface TORANDO REV-1 and 13 micrometers of diameters) Die length of 35 micrometers, Mohs hardness 6.5, 5 weight sections by the Japanese glass fiber company, and the polymethylmethacrylate bead (theque polymer MBX20, particle-size [ of 20 micrometers ], Sekisui Chemical Co., Ltd. make) 5 weight section were supplied to SG mill, and it distributed at 30 degrees C with the glass bead for 1.5 hours. When degree of dispersion was measured with the fineness gage, it was 5 microns or less. furthermore — as the melamine resin (SUMIMARU M40S, Sumitomo Chemical Co., Ltd. make) 5 weight section, the block isocyanate (coronate 2515, Japanese polyurethane company make) 15 weight section, and a catalyst — a p-toluenesulfonic-acid dimethylamino ethanol salt and DBTL — solid content — receiving —

— respectively — 0.3 % of the weight — and it added 0.1% of the weight, it stirred in DISUPA, and the coating constituent was prepared.

[0133] The example 3 polyester polyol resin (A-2) 50 weight section, the titanium oxide pigment (TIPAQUE CR 91, Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make) 50 weight section, Partial hydrolysis condensate [ of a tetramethoxy silane ] \*\* (60% of rates of hydrolysis) The content 21.9 weight section 5 weight section of weight average molecular weight 2000 and 2 — an octamer, The glass bead (GB210, particle-size [ of 17 micrometers ], Mohs hardness 6.5, Toshiba Ballotini Co., Ltd. make) 20 weight section, The polytetrafluoroethylene powder (SEFURARURUBUF, particle-size [ of 5 micrometers ], Central Glass Co., Ltd. make) 2 weight section was supplied to SG mill, and it distributed at 30 degrees C with the glass bead for 1.5 hours. When degree of dispersion was measured with the fineness gage, it was 5 microns or less. Furthermore, the p-toluenesulfonic-acid dimethylamino ethanol salt was added 0.3% of the weight to solid content as a catalyst with the melamine resin (Cymel 235, methoxy / butoxy mixing denaturation melamine resin, product made from Mitsui SAITEKKU) 15 weight section, it stirred in DISUPA, and the coating constituent was prepared.

[0134] As an example 4 base coating, uni-chlorofluocarbon C (white) (polyvinylidene fluoride / acrylic mixing resin system thermoplasticity coating, Nippon Paint Co., Ltd. make) was used. Uni-chlorofluocarbon C (white) is coating \*\*\*\*\* which the titanium oxide pigment (TIPAQUE CR 97, Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make) 100 weight section was added [ \*\*\*\*\* ], and distributed the pigment with the glass bead mill to the resin solid content 100 weight section. The uni-chlorofluocarbon C(white) 100 weight section, the partial hydrolysis condensate \*\* (41 % of the weight of contents of 50% [ of rates of hydrolysis ], weight-average-molecular-weight 1020 and 2 — octamer) 5 weight section of a tetramethoxy silane, and the polyacrylonitrile bead (tough tic AM, particle-size [ of 11 micrometers ], Toyobo Co., Ltd. make) 5 weight section were stirred in DISUPA, and the coating constituent was prepared.

[0135] The example 5 uni-chlorofluocarbon C(white) 100 weight section, the partial hydrolysis condensate \*\* (26.8 % of the weight of contents of 55% [ of rates of hydrolysis ], weight-average-molecular-weight 1800 and 2 — octamer) 5 weight section of a tetramethoxy silane, and the polymethylmethacrylate bead (theque polymer MBX20, particle-size [ of 20 micrometers ], Sekisui Chemical Co., Ltd. make) 10 weight section were stirred in DISUPA, and the coating constituent was prepared.

[0136] Partial hydrolysis condensate [ of the example 6 uni-chlorofluocarbon C(white) 100 weight section and a tetramethoxy silane ] \*\* (60% of rates of hydrolysis) The content 21.9 weight section 5 weight section of weight average molecular weight 2000 and 2 — an octamer, Glass fiber (micro surface TORANDO REV-1 and 13 micrometers of diameters) die length of 35 micrometers, Mohs hardness 6.5, 5 weight sections by the Japanese glass fiber company, and polytetrafluoroethylene powder (MAXIFLUOR WHITE2BI-A —) The particle size of 5-7 micrometers and 2 weight sections by the rotor international company were stirred in DISUPA, and the coating constituent was prepared.

[0137] Partial hydrolysis condensate [ of the example 7 uni-chlorofluocarbon C(white) 100 weight section and a tetramethoxy silane ] \*\* (60% of rates of hydrolysis) The content 21.9 weight-section 8 weight section of weight average molecular weight 2000 and 2 — an octamer, Glass fiber (micro surface TORANDO REV-1 and 13 micrometers of diameters) Die length of 35 micrometers, Mohs hardness 6.5, 5 weight sections by the Japanese glass fiber company, and the polymethylmethacrylate bead (theque polymer MBX20, particle-size [ of 20 micrometers ], Sekisui Chemical Co., Ltd. make) 5 weight section were stirred in DISUPA, and the coating constituent was prepared.

[0138] The example 8 acrylic-resin (A-3) 50 weight section, the titanium oxide pigment (TIPAQUE CR 91, Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make) 50 weight section, Partial hydrolysis condensate [ of a tetramethoxy silane ] \*\* (60% of rates of hydrolysis) The content 21.9 weight section 10 weight section of weight average molecular weight 2000 and 2 — an octamer, The glass fiber (micro surface TORANDO REV-1, path [ of 13 micrometers ], die-length [ of 35 micrometers ], Mohs hardness 6.5, Japanese glass fiber company make) 5 weight section was supplied to SG mill, and it distributed at 30 degrees C with the glass bead for 1.5 hours. When degree of dispersion was measured with the fineness gage, it was 5 microns or less. Furthermore, the isocyanate (made in [ Sumitomo Bayer urethane company ] Sumi Joule N75) 5 weight section was prepared independently, and 2 liquid type coating constituent was prepared.

[0139] The example 9 acrylic-resin (A-3) 50 weight section, the titanium oxide pigment (TIPAQUE CR 91, Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make) 50 weight section, Partial hydrolysis condensate [ of a tetramethoxy silane ] \*\* (60% of rates of hydrolysis) The content 21.9 weight section 7 weight section of weight average molecular weight 2000 and 2 — an octamer, Glass fiber (micro surface TORANDO REV-1 and 13 micrometers of diameters) die length of 35 micrometers, Mohs hardness 6.5, 5 weight sections by the Japanese glass fiber company, and a silica (the nip seal SS — 170 X) The magnitude of 2.7-3.5 micrometers, Mohs hardness 7, 2 weight sections by the Japanese silica industrial company, and the polymethylmethacrylate bead (theque polymer MBX20, particle-

size [ of 20 micrometers ], Sekisui Chemical Co., Ltd. make) 15 weight section were supplied to SG mill, and it distributed at 30 degrees C with the glass bead for 1.5 hours. When degree of dispersion was measured with the fineness gage, it was 5 microns or less. Furthermore, the isocyanate (made in [ Sumitomo Bayer urethane company ] Sumi Joule N75) 5 weight section was prepared independently, and 2 liquid type coating constituent was prepared.

[O140] The coating constituent was prepared like the example 1 except having not added example of comparison 1 glass fiber.

The coating constituent was prepared like the example 1 except having not added partial hydrolysis condensate \*\* of an example of comparison 2 tetramethoxy silane.

[O141] The coating constituent was prepared like the example 1 except having made the example of comparison 3 glass-fiber 5 weight section into the ORGANO silica sol (MIBK-ST, particle-size [ of 0.01 micrometers ], Mohs hardness 7, Nissan chemistry company make) 20 weight section.

The coating constituent was prepared like the example 1 except having made the example of comparison 4 glass-fiber 5 weight section into the big and rough silica (nip seal SS30S, particle-size [ of 100 micrometers ], Mohs hardness 7, Japanese silica industrial company make) 5 weight section.

The coating constituent was prepared like the example 4 except having not added partial hydrolysis condensate [ of an example of comparison 5 tetramethoxy silane ] \*\*, and a polyacrylonitrile bead.

[O142] About the coating constituent obtained in examples 1-9 and the examples 1-5 of a comparison, storage stability and the dynamic retreat tension (Tr) of water were measured and evaluated. The evaluation approach followed below.

[O143] 20 degrees C [ after adjusting the viscosity of a storage stability coating constituent to 60 seconds (Ford cup #4, 20 degrees C) using thinner ] constant temperature — it saved for one week on conditions. The precipitate of the coating after preservation was checked. The result was shown in Table 1.

O : although there is almost no sediment, or there is \*\*:sediment which becomes homogeneity by loose manual stirring even if there is sediment, it becomes homogeneity by DISUPA stirring (1000rpm) (the shape of a software cake).

x: [O144] from which BUTSU remains [ sediment ] in a coating constituent also by DISUPA stirring by the shape of a hard cake 50mm long to which the back seal of the rear face of the field in which the measurement paint film of the dynamic retreat tension (Tr) of water is made to form was carried out on the polytetrafluoroethylene tape After using each coating constituent for the test piece of 25mm wide and thickness 0.5mm magnitude and making a paint film form, the load applied to a paint plate by part for passing speed/of 20mm of susceptor was measured using the measuring device shown in drawing 1 , and the dynamic retreat tension (Tr) of water was computed. The boundary length of a paint plate was 150mm. The result was shown in Table 1.

[O145] As a paint plate preparation approach base material, using the galvanized steel sheet with a thickness of 0.4mm which performed phosphoric acid zinc processing, the polyester resin system primer (flexible coat P600 primer, Nippon Paint Co., Ltd. make) was applied to the front face by the bar coating machine so that it might become 6\*\*1 micrometer of desiccation thickness, and it was able to be burned on it in 220 degrees C of attainment board temperature, and 1 minute. Then, each coating constituent obtained in examples 1-10 and the examples 1-5 of a comparison was applied by the bar coating machine, it could be burned at 220 degrees C of attainment board temperature for 1 minute, and the paint film was formed so that it might become 20 micrometers of desiccation thickness. About the obtained paint film, a pencil degree of hardness, a sex with a blemish-proof, resistance to contamination (oily quick dry ink, carbon), and raindrops-proof stain resistance were measured and evaluated. The evaluation approach was as follows.

[O146] Pencil degree of hardness JIS K According to 5400, it is JIS to the paint film dried for 1 hour or more. S Using the pencil and colored pencil which are specified to 6006, the pencil hardness test was performed and the concentration notation of the pencil which the abrasion produced in the paint film was made into the degree of hardness of a paint film. The result was shown in Table 1.

[O147] Prepared two sex paint plates with a blemish-proof, carried the base of 61mmphi superposition and on it for front faces, carried the 10 morekg spindle on the base, 90-degree this side was made to rotate one side of a paint plate, and the blemish on the front face of a paint film was observed by the so-called rotation scratch method.

O : a blemish and exfoliation arise on the thing x:front face which thing \*\*:finishing with very little a blemish and exfoliation was deleted, and the under coat has exposed to a front face, and separate from a metal base [O148]. After drawing the line to the contamination-resistant [oily quick dry ink] paint plate with the oily felt pen (a magic marker, red, the Teranishi chemistry company make) and drying at a room temperature for 24 hours, it wiped off with the pad into which ethanol was infiltrated, and the trace was investigated. The result was shown in Table 1.



O :—trace-less \*\*: they are those with x:trace with a trace [0149] slightly. 2ml of carbon black water dispersions was dropped at the contamination-resistant [carbon] paint plate 10%, it wiped off with the pad into which water was infiltrated after 24-hour desiccation at 80 degrees C, and color difference  $\Delta E$  of a non-polluting region and the contamination region after wiping was measured using the color difference meter. The result was shown in Table 1.

O More than less than [ more than less than / more than less than /  $\Delta E=1$  / O: $\Delta E=1$  10 / \*\*: $\Delta E=10$  20 ] x: $\Delta E=20$ [0150] After having installed perpendicularly the raindrops-proof stain resistance (super-low stain resistance) paint plate, making it rain flow and fall from the roof with a 10-degree inclination of 30cm \*\*\*\* (what has cut the slot with a depth of 3mm with 3mm pitch) to a painted surface and leaving it for six months in Neyagawa, Osaka, the contamination situation was observed and it judged visually in accordance with the following criteria. The result was shown in Table 1.

O : — O: which a rain trace does not attach — [0151] which x:rain trace which \*\*:rain trace which a rain trace attaches slightly attaches considerably attaches notably

[Table 1]

	実施例									比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5
タイプークCR91	50	50	50	---	---	---	---	50	50	50	50	50	50	---
アクリルポリオール(A-1)	50	---	---	---	---	---	---	---	---	50	50	50	50	---
ポリエスデルポリオール(A-2)	---	50	50	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
アクリル樹脂(A-3)	---	---	---	100	100	100	100	50	50	---	---	---	---	---
ユニフロンC	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	100
ディスモジュールB3175	15	---	---	---	---	---	---	---	---	15	15	15	15	---
コロネート2515	---	15	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
スミマル40S	---	5	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
サイメール235	---	---	15	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
スミジュールN75	---	---	---	---	---	---	---	5	5	---	---	---	---	---
部分加水分解縮合物①	8	---	---	5	---	---	---	---	---	8	---	8	8	---
部分加水分解縮合物②	---	5	---	---	5	---	---	---	---	---	---	---	---	---
部分加水分解縮合物③	---	---	5	---	---	5	8	10	7	---	---	---	---	---
マイクロファストラフ REV-1	5	5	---	---	---	5	5	5	5	---	5	---	---	---
GB210	---	---	20	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
サンキライトY04	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
ニブシールSS170X	---	---	---	---	---	---	---	---	2	---	---	---	---	---
テクポリマーMBX20	---	5	---	---	10	---	5	---	15	---	---	---	---	---
セフラルループF	---	---	2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
タフチェックAM	---	---	---	5	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
MAXIFLUOR WHITE2BI-A	---	---	---	---	---	2	---	---	---	---	---	---	---	---
MIBK-ST	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	20	---	---
ニブシールSS30S	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	5	---
貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	○
水の動的浸透張力(dyn/cm)	57	56	60	55	58	61	59	63	62	57	37	55	58	46
鉛筆硬度	5H	6H	6H	3H	3H	4H	4H	4H	4H	H	5H	H	5H	F
耐傷つき性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×	×
耐汚染性〔油性塗乾インキ〕	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	△
耐汚染性〔カーボン〕	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	△	×
耐雨塵れ汚染	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×

[0152] From the above thing, resistance to contamination improved and addition of the partial hydrolysis condensate of alkoxysilane showed that a sex with a blemish-proof improved by addition of the aggregate. Moreover, in the examples 1-9, even if it added the aggregate, it turned out that it excels in the storage stability of a coating.

[0153] Manufacture super rack DIFPOof example of manufacture 4 aggregate content primer1 primer (strontium chromate [ an urethane modified epoxy resin system / melamine hardening mold primer / ] content) It is a baryta (precipitated barium sulphate 100 and the particle size of 0.5 micrometers) to the coating solid content 100 weight section by Nippon Paint Co., Ltd. Mohs hardness 3.0-3.5, the 5.0 weight sections by Sakai Chemical Industry Co., Ltd., and the glass fiber (micro surface TORANDO REV-1, 13 micrometer [ of diameters ], Mohs hardness 6.5, Japanese glass fiber company make) 5.0 weight section were added, it stirred by DISUPA, and the inorganic aggregate content primer was obtained.

[0154] Spreading mold chromate treatment was performed to the example 10 galvanized steel sheet, and the aggregate content primer obtained in the example 4 of manufacture was painted by the bar coating machine so that it might become 6\*\*1 micrometer of desiccation thickness. It was able to be burned in 830 degrees C of attainment board temperature, and 50 seconds. Furthermore, on it, the coating constituent obtained in the example 1 was applied by the bar coating machine so that it might become 20 micrometers of desiccation thickness, and it could be burned at 220 degrees C of attainment board temperature for 1 minute, and the paint film was formed. It was 6H when the pencil degree of hardness of the obtained paint film was evaluated like the example 1.

[0155] The paint film was formed like the example 10 except having used the top coat constituent obtained in



the example 4 instead of the top coat constituent obtained in the example 11 example 1. It was 4H when the pencil degree of hardness of the obtained paint film was evaluated like the example 1.

[0156] Examples 10 and 11 showed that the reinforcement of a paint film could be further raised as compared with the examples 1 and 4 which formed the paint film using the same coating constituent if an aggregate content primer is used.

[0157]

[Effect of the Invention] Since the coating constituent of this invention consists of an above-mentioned configuration, it is a high degree of hardness and high intensity, and the paint film which was excellent in the sex with a blemish-proof, and was excellent in raindrops-proof stain resistance also in resistance to contamination can be obtained. Moreover, although the aggregate is being used for the coating constituent of this invention in order to raise a degree of hardness and reinforcement, it is excellent in storage stability, without the aggregate sedimenting in a coating constituent. Furthermore, when an organic macromolecule particle is used as the aggregate, slipping nature is also excellent and it can apply suitable for the materials as which snow glide nature etc. is required.

[0158] Since the coating constituent of this invention is used for the paint film formation approach of this invention, they are a high degree of hardness and high intensity, and can obtain the paint film excellent in a sex with a blemish-proof, resistance to contamination, and other paint film engine performance. Moreover, since the degree of hardness of a paint film and reinforcement can be raised more when the primer containing the aggregate is used, a sex with a blemish-proof can be raised further.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the outline sectional view showing the equipment for measuring the dynamic retreat tension (Tr) of water.

[Description of Notations]

- 1 Load Cell
  - 2 Test Piece
  - 3 Measurement Liquid
  - 4 Container
  - 5 Susceptor
- 

[Translation done.]

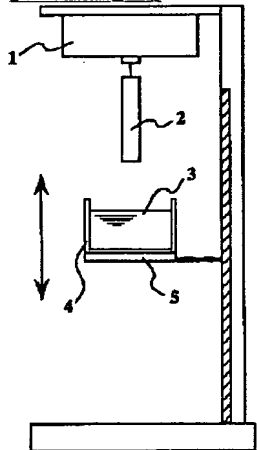
## \* NOTICES \*

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-181334

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
C 0 9 D 5/16		C 0 9 D 5/16
5/00		5/00 Z
127/16		127/16
133/00		133/00
161/20		161/20
審査請求 未請求 請求項の数22 F D (全 20 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願平9-367347	(71) 出願人	000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
(22) 出願日	平成9年(1997)12月24日	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
		(72) 発明者	水谷 啓太 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ イント株式会社内
		(72) 発明者	戸崎 洋一 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ イント株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 安富 康男 (外2名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗料組成物、塗膜形成方法及び塗装物

(57) 【要約】

【課題】 耐汚染性、なかでも、耐雨垂れ汚染性に優れ、かつ、高硬度で耐傷つき性に優れた塗膜を形成することができる塗料組成物、該塗料組成物を用いて耐汚染性塗膜を形成することができる塗膜形成方法、及び、耐汚染性塗膜で被覆された塗装物を提供する。

【解決手段】 (A) フィルム形成性樹脂、(B) アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物、及び、

(C) 大きさが0.1~40  $\mu$ mである無機骨材(c1)及び粒径が0.01~30  $\mu$ mである有機高分子粒子(c2)からなる群より選択される少なくとも1種の骨材を含んでなる塗料組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) フィルム形成性樹脂、(B) 下記一般式(1)；



(式中、 $R^1$  は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～11のエポキシアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数2～11のアルケニル基、炭素数7～11のアラルキル基、炭素数2～4のアシル基、炭素数1～5のアミノアルキル基、炭素数1～5のメルカプトアルキル基又は炭素数1～5のハロアルキル基を表す。 $R^2$  は、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数2～4のアシル基を表す。 $n$ は、0、1又は2である。)で表されるアルコキシシラン化合物を部分加水分解し、縮合して得られるアルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物、並びに、(C) 大きさが0.1～40 $\mu m$ である無機骨材(c1)及び粒径が0.01～30 $\mu m$ である有機高分子粒子(c2)からなる群より選択される少なくとも1種の骨材を含んでなることを特徴とする塗料組成物。

【請求項2】 アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)は、一般式(1)において、 $R^2$  がメチル基であり $n=0$ であるテトラメトキシシランを、加水分解率100%未満の条件で部分加水分解し、縮合して得られるテトラメトキシシランの部分加水分解縮合物であって、前記テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物は、シラノール基(SiOH基)とメトキシシリル基(SiOMe基)とのモル比が、(SiOH基)/(SiOMe基)=1/10以下であり、2～8量体の含有量が0～30重量%であり、重量平均分子量が1500～5000のものである請求項1記載の塗料組成物。

【請求項3】 骨材(C)の含有量が、塗料組成物固形分100重量部に対して、0.5～30重量部である請求項1又は2記載の塗料組成物。

【請求項4】 フィルム形成性樹脂(A)は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂又は常温硬化性樹脂である請求項1～3のいずれかに記載の塗料組成物。

【請求項5】 フィルム形成性樹脂(A)は、熱可塑性樹脂であり、前記熱可塑性樹脂は、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンとアクリル樹脂との共重合物、ポリフッ化ビニリデンとアクリル樹脂との混合物、及び、プラスチックからなる群より選択される少なくとも1種である請求項4記載の塗料組成物。

【請求項6】 フィルム形成性樹脂(A)は、熱硬化性樹脂であり、前記熱硬化性樹脂は、ヒドロキシル価が5～300mg KOH/gであり、数平均分子量が500～20000のポリオール樹脂(a1)と、前記ポリオール樹脂(a1)と反応する硬化剤(a2)とからなるものである請求項4記載の塗料組成物。

【請求項7】 ポリオール樹脂(a1)は、アクリルポリオール樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、含フッ素ポリオール樹脂及びシリコンポリオール樹脂からなる

群より選択される少なくとも1種である請求項6記載の塗料組成物。

【請求項8】 硬化剤(a2)は、ブロックイソシアネート化合物及びアミノ樹脂からなる群より選択される少なくとも1種である請求項6記載の塗料組成物。

【請求項9】 フィルム形成性樹脂(A)は、常温硬化性樹脂であり、前記常温硬化性樹脂は、ヒドロキシル価が5～300mg KOH/gであり、数平均分子量が500～20000のポリオール樹脂(a3)と、前記ポリオール樹脂(a3)と反応するイソシアネート硬化剤(a4)とからなるものである請求項4記載の塗料組成物。

【請求項10】 ポリオール樹脂(a3)は、アクリルポリオール樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、含フッ素ポリオール樹脂及びシリコンポリオール樹脂からなる群より選択される少なくとも1種である請求項9記載の塗料組成物。

【請求項11】 無機骨材(c1)は、けい酸塩、硫酸塩、シリカ、金属酸化物、珪藻土、ガラス及び天然又は合成の雲母からなる群より選択される少なくとも1種であって、モース硬度が5～8のものである請求項1～10のいずれかに記載の塗料組成物。

【請求項12】 無機骨材(c1)は、モース硬度が5～8であり、太さが1～30 $\mu m$ であり、繊維長が1～200 $\mu m$ であるガラス繊維である請求項1～11のいずれかに記載の塗料組成物。

【請求項13】 無機骨材(c1)は、一般式(1)で表されるアルコキシシラン化合物を部分加水分解し、縮合してなるアルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物によりシランカップリング処理されたものである請求項1～12のいずれかに記載の塗料組成物。

【請求項14】 無機骨材(c1)は、一般式(1)において、 $R^2$  がメチル基であり $n=0$ であるテトラメトキシシランを、加水分解率100%未満の条件で部分加水分解し、縮合して得られるテトラメトキシシランの部分加水分解縮合物であって、シラノール基(SiOH基)とメトキシシリル基(SiOMe基)とのモル比が、(SiOH基)/(SiOMe基)=1/10以下であり、2～8量体の含有量が0～30重量%であり、重量平均分子量が1500～5000であるアルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物によりシランカップリング処理されたものである請求項13記載の塗料組成物。

【請求項15】 無機骨材(c1)は、シリカ、並びに、シリカ以外の繊維状又は粒子状の無機骨材であって、モース硬度が5～8であり、けい酸塩、硫酸塩、金属酸化物、珪藻土、ガラス及び天然又は合成の雲母からなる群より選択される少なくとも1種からなるものであり、前記シリカと前記シリカ以外の繊維状又は粒子状の無機骨材との配合重量比が、(シリカ)/(シリカ以外

の無機骨材) = 2/98~30/70である請求項1~14のいずれかに記載の塗料組成物。

【請求項16】 有機高分子粒子(c2)は、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂、シリコン樹脂、セルロース樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、アミノ樹脂、及び、これらの変性樹脂からなる群より選択される少なくとも1種からなるものである請求項1~15のいずれかに記載の塗料組成物。

【請求項17】 アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)の配合量は、塗料組成物固形分100重量部に対して、0.1~30重量部である請求項1~16のいずれかに記載の塗料組成物。

【請求項18】 金属基材にプライマーを塗装した後、請求項1~17のいずれかに記載の塗料組成物を塗装することを特徴とする耐汚染性塗膜の形成方法。

【請求項19】 プライマーは、プライマー固形分100重量部に対して、(I)繊維長若しくは粒径が0.1~40 $\mu$ mであり、モース硬度が5~8である繊維状若しくは粒子状の無機骨材(c1)0.5~30重量部、及び/又は、(II)粒径が0.01/30 $\mu$ mである有機高分子粒子(c2)0.5~30重量部を含んでなるものであり、前記無機骨材(c1)は、けい酸塩、硫酸塩、シリカ、金属酸化物、珪藻土、ガラス及び天然若しくは合成の雲母からなる群より選択される少なくとも1種であり、前記有機高分子粒子(c2)は、ポリオレフィン樹脂、セルロース樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、アミノ樹脂、及び、これらの変性樹脂からなる群より選択される少なくとも1種である請求項18記載の耐汚染性塗膜の形成方法。

【請求項20】 請求項1~17のいずれかに記載の塗料組成物を塗布した基材を焼き付けた後、更に、塗装された金属基材を水と接触させて加水分解反応を進行させる請求項18又は19記載の耐汚染性塗膜の形成方法。

【請求項21】 得られる耐汚染性塗膜の水の動的後退張力(T<sub>r</sub>)が、55dyn/cm以上である請求項18、19又は20記載の耐汚染性塗膜の形成方法。

【請求項22】 請求項18、19、20又は21記載の耐汚染性塗膜の形成方法により形成された耐汚染性塗膜で被覆されたことを特徴とする耐汚染性を有する塗装物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐汚染性を有し、かつ、高硬度、高強度であり耐傷つき性に優れた塗料組成物、塗膜形成方法及び塗装物に関する。

【0002】

【従来の技術】外装建材、道路用資材、自動車等の車両、航空機等に使用される屋外用塗料は、油性速乾イン

キ、食品類、たばこ等による一般の汚染のほか、排気ガスによる汚染や、大気中の塵埃や汚染物質を含んだ雨垂れによる筋状の汚染、いわゆる雨垂れ汚染の影響を受ける。このような汚染に対する耐汚染性を有する塗料組成物に関する技術課題は、一応の解決を見つつある。本発明者らは、これまで、耐雨垂れ汚染性や超低汚染性を有する塗膜や長期曝露においても低汚染性を有する塗膜を検討してきた。

【0003】例えば、テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物と、フィルム形成性樹脂及び無機系バインダーのうち少なくとも1種とを含み、水の動的後退張力が55dyn/cm以上である塗膜(特願平9-69070号)や、フィルム形成性樹脂と、オルガノシリカゾルと、テトラメトキシシラン部分加水分解縮合物とを含み、水の動的後退張力が55dyn/cm以上である塗膜(特願平9-307914号)は、耐汚染性や超低汚染性に優れており、屋外用の塗装に好適である。従って、耐雨垂れ汚染性、長期曝露における低汚染性等を実現する塗料組成物はすでに開発されている。

【0004】ところで、例えば、高速道路トンネルの内装やガードレール、フェンス、雪滑りパネル等の道路資材、更に、建造物用サイディング材、マンション等の建築物用の目隠しパネル等の建材等では、その表面に、排気ガスによる疎水性のカーボンや埃、泥等の付着が避けられず、このような付着物を除去するためにブラシ洗浄等が行われる。しかしながら、このような強力な洗浄では、被汚染面をブラシにより擦ることになり、表面に擦り傷をつけるおそれがある。従って、特に、このような用途に使用される耐汚染性を有する塗膜は、充分な塗膜硬度を有し、耐傷つき性を有することが望ましい。

【0005】また、積雪の多い地方では、屋根材のような建材に適用する塗料には、雪滑り性が必要とされている。しかしながら、雪中には、雨の場合と同様に、大気中の汚染物質や比較的大きな粉塵や砂粒子が含まれていることがあり、雪が滑る際に屋根材等の表面に傷をつける場合があり、滑り性に加えて、耐傷つき性も良好であることが望まれている。

【0006】ところが、塗膜の耐汚染性と硬度等の他の要求性能とを同時に満足させることは困難である。すなわち、樹脂成分を工夫することにより、個々の汚染に対する性能やその他の性能のいくつかを満足させることは可能であるが、すべての要求性能を同時に満足させることは困難である。例えば、速乾油性インキ等による一般的な疎水性汚染に対しては、樹脂成分へシリコン又はフッ素樹脂等の離型性成分を取り込むことによって、これに対する耐汚染性を付与することができるが、耐雨垂れ汚染性及び硬度等の性能を満足させることはできない。

【0007】また、前述の第一の技術(特願平9-69070号)においても、無機系バインダーを使用した場

合には、硬度は充分であっても、金属との密着性や耐衝撃性、加工性までは満足させることができない場合がある。前述の第二の技術（特願平9-307914号）においては、砂、土砂、ちり等の硬質の粉塵や雪滑りによる表面の傷つきを完全に防止することができる程度にまで硬度を高くするには、大量のシリカゾルを必要とし、実用性がない。

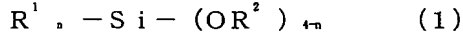
【0008】一方、塗膜の硬度や強度を高めるために、無機骨材や樹脂粒子のような骨材を塗料に添加することも提案されている。しかしながら、塗料にこのような骨材を添加すると、保存中に沈降、分離が生じ、塗料の貯蔵安定性が非常に悪くなり、骨材が均一に分散した塗膜を得ることが困難であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の現状に鑑み、耐汚染性、なかでも、耐雨垂れ汚染性に優れ、かつ、高硬度、高強度で耐傷つき性に優れた塗膜を形成することができる塗料組成物、該塗料組成物を用いて耐汚染性塗膜を形成することができる塗膜形成方法、及び、耐汚染性塗膜で被覆された塗装物を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) フィルム形成性樹脂、(B) 下記一般式(1)；



(式中、 $R^1$  は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～11のエポキシアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数2～11のアルケニル基、炭素数7～11のアラルキル基、炭素数2～4のアシル基、炭素数1～5のアミノアルキル基、炭素数1～5のメルカプトアルキル基又は炭素数1～5のハロアルキル基を表す。 $R^2$  は、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数2～4のアシル基を表す。 $n$  は、0、1又は2である。)で表されるアルコキシシラン化合物を部分加水分解し、縮合して得られるアルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物、並びに、(C) 大きさが0.1～40 $\mu$ mである無機骨材(c1)及び粒径が0.01～30 $\mu$ mである有機高分子粒子(c2)からなる群より選択される少なくとも1種の骨材を含んでなる塗料組成物である。

【0011】また、本発明は、金属基材にプライマーを塗装した後、上記本発明の塗料組成物を塗装する耐汚染性塗膜の形成方法である。更に、本発明は、上記本発明の耐汚染性塗膜の形成方法により形成された耐汚染性塗膜で被覆された耐汚染性を有する塗装物である。以下に本発明を詳述する。

【0012】本発明の塗料組成物は、フィルム形成性樹脂(A)、アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)及び骨材(C)を含んでなる。上記フィルム形成性樹脂(A)としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、常温硬化性樹脂のいずれであってもよい。本発明に

においては、アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)と混合されるので、塗料組成物の貯蔵安定性の観点から、触媒を必要としない熱可塑性樹脂が好ましい。その理由としては、上記アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)が、上述したようにアルコキシシリル基を有しているため、塗料組成物に使用される酸や不斉化合物等の触媒と共存させた場合、水が混入すると、アルコキシシリル基の加水分解縮合反応が起こること等が考えられる。上記フィルム形成性樹脂(A)として、熱硬化性樹脂又は常温硬化性樹脂を使用する場合には、上記アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)と触媒成分とを分離した二液型の塗料組成物とすることが好ましい。

【0013】上記フィルム形成性樹脂(A)として使用される熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、常温硬化性樹脂について詳述する。

#### 1. 熱可塑性樹脂

上記熱可塑性樹脂としては特に限定されないが、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンとアクリル樹脂との共重合体、ポリフッ化ビニリデンとアクリル樹脂との混合物、プラスチックからなるものが好ましい。

【0014】上記ポリフッ化ビニリデンは、フッ化ビニリデンの重合体であり、例えば、高温高圧下でラジカル重合開始剤等を用いた重合により得られるものである。

【0015】上記ポリフッ化ビニリデンとアクリル樹脂との共重合体は、フッ化ビニリデン又はそのプレポリマーと、アクリルモノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等とを共重合することにより得られるものである。上記共重合は、例えば、フッ化ビニリデン及びアクリルモノマーをラジカル重合開始剤の存在下、重合させること等により得ることができる。上記モノマーの重量混合比は、(フッ化ビニリデン)/(アクリルモノマー) = 99/1～50/50が好ましい。

【0016】上記ポリフッ化ビニリデンとアクリル樹脂との混合物は、上記ポリフッ化ビニリデンと、上記アクリルモノマーを重合して得られるアクリル樹脂とを混合したものである。上記ポリフッ化ビニリデンと上記アクリル樹脂との混合比は、(ポリフッ化ビニリデン)/(アクリル樹脂) = 95/5～40/60が好ましい。より好ましくは、90/10～50/50である。

【0017】上記プラスチックとしては特に限定されず、例えば、塩化ビニルゾル、ポリエチレンゾル等のポリオレフィン等を挙げることができる。

#### 【0018】2. 熱硬化性樹脂

上記熱硬化性樹脂としては特に限定されないが、ポリオール樹脂(a1)が好ましく、これと反応可能な硬化剤(a2)が併用される。上記ポリオール樹脂(a1)は、ヒドロキシル価が5～300mg KOH/gである



ものが好ましい。ヒドロキシル価が5mg KOH/g未満であると、硬化性反応基量が少なすぎて硬化性が低下し、300mg KOH/gを超えると、得られる塗膜に親水性基が残留し、塗膜の耐水性、耐酸性及び耐アルカリ性が低下する。より好ましくは、30~200mg KOH/gである。

【0019】上記ポリオール樹脂(a1)は、数平均分子量が500~20000であるものが好ましい。数平均分子量が500未満であると、得られる塗膜の機械的強度が低下し、20000を超えると、塗料組成物の粘度が高くなりすぎて、塗装性が低下する。より好ましくは、1800~20000である。

【0020】上記ポリオール樹脂(a1)としては特に限定されず、例えば、アクリルポリオール樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、含フッ素ポリオール樹脂、シリコーンポリオール樹脂等を挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。以下に、これらの樹脂について詳しく説明する。

#### 【0021】(i) アクリルポリオール樹脂

上記アクリルポリオール樹脂は、ヒドロキシル基含有アクリルモノマーと他のエチレン性不飽和モノマーとを常法により共重合することにより得られるものである。上記ヒドロキシル基含有アクリルモノマーとしては特に限定されず、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類等を挙げることができる。

【0022】上記ヒドロキシル基含有アクリルモノマーと共重合可能なエチレン性不飽和モノマーとしては特に限定されず、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート類；スチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸等のビニル化合物；グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有モノマー；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド等のアミノ基含有モノマーやアクリルアミド類等を挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0023】上記アクリルポリオール樹脂としては、塗膜に柔軟性を与え、プレコートメタル(PCM)としての加工性を高めるために、ε-カプロラクトン変性ア

リルモノマー等のラクトンで変性されたモノマーのようにソフトセグメントを含有するモノマーを使用したもの、すなわち、ラクトン変性アクリルポリオール樹脂が好ましい。

【0024】上記ソフトセグメントを含有するモノマーとしては、市販されているものもある。例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート/ε-カプロラクトン付加体やポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートは、プラクセルFAシリーズ、プラクセルFMシリーズ(いずれもダイセル化学工業社製)として市販されている。上記アクリルポリオール樹脂は、必要に応じて、アルコキシシリル基が導入されていてもよい。

#### 【0025】(ii) ポリエステルポリオール樹脂

上記ポリエステルポリオール樹脂は、多価カルボン酸を主体とした酸成分と、多価アルコールを主体としたアルコール成分との重縮合物である。上記酸成分としては特に限定されず、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその無水物；こはく酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸等を挙げることができる。

【0026】上記のほか、微量成分として、γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン等のラクトン類；これらに対応するヒドロキシカルボン酸；p-オキシエトキシ安息香酸等の芳香族オキシモノカルボン酸；トリメリット酸、トリメジン酸、ピロメリット酸等の3価以上の多価カルボン酸等を含有してもよい。

【0027】上記アルコール成分としては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,5-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物、ビスフェノールSアルキレンオキサイド付加物；1,2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、2,3-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,4-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,2-ドデカンジオール、1,2-オクタデカンジオール等の側鎖を有する脂肪族グリコール等を挙げることができる。上記のほか、微量成分として、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の3価以上の多価アルコール等を使用してもよい。

【0028】上記ポリエステルポリオール樹脂は、必要に応じて、他の成分、例えば、シリコーン成分、アクリル成分等と結合されていてもよい。上記シリコーン成分

が導入されたポリエステルポリオール樹脂としては、市販されているものもあり、例えば、TA22-293J（ヒドロキシル価約170mg KOH/g、数平均分子量約2400、日立化成工業社製）等を挙げることができる。

#### 【0029】(iii) 含フッ素ポリオール樹脂

上記含フッ素ポリオール樹脂は、ヒドロキシル基含有ラジカル重合性不飽和モノマー、フルオロオレフィンモノマー、及び、必要に応じて、他のラジカル重合性不飽和モノマーを共重合させることにより得られるもの、又は、フルオロオレフィンモノマーのみ若しくはフルオロオレフィンモノマー及び他のラジカル重合性不飽和モノマーを重合させて得られるヒドロキシル基を有しないフッ素ポリマーに、アクリルポリオール樹脂を混合したものである。

【0030】上記ヒドロキシル基含有ラジカル重合性不飽和モノマーとしては特に限定されず、例えば、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシペンチルビニルエーテル等のヒドロキシアルキルビニルエーテル類；エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノアリルエーテル、トリエチレングリコールモノアリルエーテル等のヒドロキシアリルエーテル類等を挙げることができる。

【0031】上記フルオロオレフィンモノマーとしては、二フッ化オレフィンモノマー、三フッ化オレフィンモノマー及び四フッ化オレフィンモノマーがあり、具体的には、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、三フッ化塩化エチレン、四フッ化エチレン等を挙げることができる。

【0032】上記他のラジカル重合性不飽和モノマーとしては特に限定されず、要求される塗膜の物性に応じて、公知のモノマーから適宜選択することができる。このようなモノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン等の $\alpha$ -オレフィン類；エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類；酢酸ビニル、乳酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル等の脂肪族イソプロペニル等の脂肪酸エステル類等を挙げることができる。

【0033】上記フッ素ポリマーに混合されるポリオール樹脂としては、上記ヒドロキシル基含有ラジカル重合性不飽和モノマー；（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル等のヒドロキシル基含有アクリルモノマー類；アクリル酸、メタクリル酸等のアルキルエステル類；アクリル酸、メタクリル酸等のエチレン性不飽和カルボン酸類；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族モノマー類；アクリル酸、メタクリル酸等のアミド

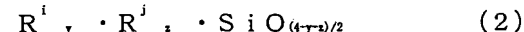
化合物及びその誘導体等のアミド類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を共重合させて得られるもの等を挙げることができる。

【0034】上記含フッ素ポリオール樹脂としては、必要に応じて、酸価を有するものを使用してもよい。上記含フッ素ポリオール樹脂に酸基を導入する方法としては、例えば、含フッ素ポリオール樹脂のヒドロキシル基の一部を多塩基酸無水物、例えば、無水コハク酸等を、常法により付加反応させることにより行うことができる。

【0035】上記含フッ素ポリオール樹脂及び上記フッ素樹脂は、二フッ化型ポリビニリデンフルオリド（PVDF）系、三フッ化型フルオロエチレンビニルエーテル共重合体（FEVE）系、四フッ化FEVE系等のように市販されているものもある。例えば、二フッ化型PVDF系としては、カイナー500（エルファトケム社製）等を使用することができる。このものは、ヒドロキシル基を有しないので、ヒドロキシル基含有アクリルポリオール樹脂を混合して使用する。また、三フッ化型FEVE系としては、ルミフロンシリーズ（旭硝子社製）、セフラルコートシリーズ（セントラル硝子社製）等を使用することができ、四フッ化型FEVE系としては、ゼッフルシリーズ（ダイキン工業社製）等を使用することができる。その他、いわゆるフッ化アクリル樹脂として、コータックス（東レ社製）等を使用することができる。なかでも、三フッ化型FEVE系のもの、四フッ化型FEVE系のものが好ましい。これらは、そのまま、又は、ヒドロキシル基含有アクリルポリオール樹脂と混合し、ヒドロキシル価を調整した後、使用される。

#### 【0036】(iv) シリコーンポリオール樹脂

上記シリコーンポリオール樹脂は、分子内に少なくとも2個のアルコール性ヒドロキシル基を有するオルガノポリシロキサン、又は、上記オルガノポリシロキサンに他の樹脂を混合若しくはグラフトした変性シリコーンポリオール樹脂である。上記シリコーンポリオール樹脂としては、特公平2-61481号公報に記載されているような下記一般式（2）；



（式中、 $R^i$  は、水素、メチル基、炭素数1~20のアルコキシ基若しくはアリール基、アリロキシ基、又は、炭素数2~100の鎖中にエステル結合、エーテル結合、ウレタン結合若しくは炭素-炭素不飽和結合を有する有機基を表す。 $R^j$  は、ヒドロキシル基を有し、炭素数2~100の鎖中にエステル結合、エーテル結合、ウレタン結合、炭素-炭素不飽和結合を有する有機基を表す。 $y, z$  は、 $0 < y < 4$ 、 $0 < z < 4$ であり、かつ、 $2 \leq y + z < 4$ を満たす正の整数を表す。）で表されるもの等を使用することができる。なかでも、製造の容易さ、塗装作業性、硬化性の点から、 $R^i$  がメチル基、プロピル基又はフェニル基であり、 $R^j$  が $HOC_2$

H, OC, H, -であり、y及びzが $0 < y < 2$ 及び $0 < z < 2$ であり、かつ、 $y + z < 3$ を満足する正の整数であるものが好ましい。

【0037】上記シリコンポリオール樹脂は、他のポリオール樹脂と組み合わせて使用することができる。上記他のポリオール樹脂としては、ヒドロキシル基を含有し、かつ、ヒドロキシル価が $5 \sim 300 \text{ mg KOH/g}$ 、好ましくは、 $30 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ のものであれば特に限定されず、例えば、上述したアクリルポリオール樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、含フッ素ポリオール樹脂等を挙げることができる。また、これらの樹脂のほか、アクリル変性アルキド樹脂、アクリル変性ポリエステル樹脂、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとから得られるエポキシ樹脂等を使用することもできる。

【0038】上記シリコンポリオール樹脂と上記他のポリオール樹脂との混合比は、シリコンポリオール樹脂3～70重量部に対して、他のポリオール樹脂97～30重量部が好ましい。シリコンポリオール樹脂が3重量部未満であると、シリコンによる耐候性、耐薬品性等の特性が十分に発揮されず、70重量部を超えると、シリコンポリオール樹脂と他のポリオール樹脂との相溶性が低下する。

【0039】上記ポリオール樹脂(a1)として上記シリコンポリオール樹脂を使用する場合、上記シリコンポリオール樹脂と上記他のポリオール樹脂とを併用することにより、他の成分との相溶性や顔料分散安定性、密着性、伸び、硬度等の目的の塗膜に応じた物性を調整することができる。

【0040】上記ポリオール樹脂(a1)と反応可能な硬化剤(a2)としては特に限定されないが、イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物、アミノ樹脂等を挙げることができる。なかでも、ブロックイソシアネート化合物、アミノ樹脂が好ましい。

【0041】上記イソシアネート化合物としては、1分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMDI)等の脂肪族ジイソシアネート類；イソホロンジイソシアネート(IPDI)等の脂環族ジイソシアネート類；キシリレンジイソシアネート(XDI)等の芳香族-脂肪族ジイソシアネート類；トリレンジイソシアネート(TDI)、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)等の芳香族ジイソシアネート類；ダイマー酸ジイソシアネート(DDI)、水素化されたTDI(HTDI)、水素化されたXDI(H6XDI)、水素化されたMDI(H12MDI)等の水素添加ジイソシアネート類；これらの2量体、3量体、4量体以上の多量体のポリイソシアネート類；これらとトリメチロールプロパン等の多価アルコ

ール、水又は低分子量ポリエステル樹脂との付加物等を挙げることができる。

【0042】上記イソシアネート化合物は、得られる塗料組成物の安定性を高めるために、通常、反応基を適当なブロック化剤でブロックしたブロックイソシアネート化合物として使用される。上記ブロック化剤としては特に限定されず、例えば、メチルエチルケトオキシム、アセトキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム等のオキシム系ブロック化剤；m-クレゾール、キシレノール等のフェノール系ブロック化剤；メタノール、エタノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノエチルエーテル等のアルコール系ブロック化剤；ε-カプロラクタム等のラクタム系ブロック化剤；マロン酸ジエチル、アセト酢酸エステル等のジケトン系ブロック化剤；チオフェノール等のメルカプタン系ブロック化剤；チオ尿素等の尿素系ブロック化剤；イミダゾール系ブロック化剤；カルバミン酸系ブロック化剤等を挙げることができる。なかでも、ラクタム系ブロック化剤、オキシム系ブロック化剤、ジケトン系ブロック化剤が好ましい。

【0043】上記ブロックイソシアネート化合物は、常法により、上記イソシアネート化合物及び上記ブロック化剤を遊離のイソシアネート基がなくなるまで反応させて得られる。これらは市販されているものもあり、例えば、デスモジュールシリーズ(住友バイエルウレタン社製)、バーノックDシリーズ(大日本インキ化学工業社製)、タケネートBシリーズ(武田薬品工業社製)、コロネート2500シリーズ(日本ポリウレタン工業社製)等を使用することができる。

【0044】上記硬化剤(a2)として上記ブロックイソシアネート化合物を使用する場合、上記ブロックイソシアネート化合物の配合量は、上記ポリオール樹脂(a1)のヒドロキシル価に対して、当量以上のイソシアネート基を提供することができる量であればよく、通常は、当量の0.8～1.5倍が好ましい。少なすぎると、硬化性が低下し、軟弱な塗膜しか得ることができず、硬度だけではなく、耐酸性、耐アルカリ性、耐汚染性も低下し、多すぎると、添加した量に対する十分な効果が得られないばかりでなく、ブロックイソシアネート化合物が多量に添加されるために、ポリオール樹脂(a1)の物性に基づいて設計された塗膜の強度、硬度、加工性等の物性が低下し、耐酸性、耐アルカリ性も低下する。また、塗膜が黄変しやすく、耐候性も低下しやすい。より好ましくは、当量の1.0～1.2倍である。

【0045】上記硬化剤(a2)として上記イソシアネート化合物又はブロックイソシアネート化合物を使用する場合には、上記ポリオール樹脂(a1)との反応を促進するために、通常、触媒として、公知のすず化合物、金属キレート化合物類等を使用することが好ましい。

【0046】上記すず化合物としては特に限定されず、例えば、ジブチルすずラウレート、ジブチルすずオクテート、ジブチルすずジアセート等の有機すず化合物等を挙げることができる。上記金属キレート化合物類としては特に限定されず、例えば、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、チタニウムテトラキス（アセチルアセトネート）、チタニウムビス（アセチルアセトネート）、チタニウムビス（ブトキシ）ビス（アセチルアセトネート）、チタニウムビス（イソプロポキシ）ビス（アセチルアセトネート）、ジルコニウムビス（ブトキシ）ビス（アセチルアセトネート）、ジルコニウムビス（イソプロポキシ）ビス（アセチルアセトネート）等を挙げることができる。なかでも、すず化合物が好ましい。

【0047】上記アミノ樹脂としては特に限定されず、例えば、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、グリコールウリル樹脂、尿素樹脂等を挙げることができる。上記メラミン樹脂は、高イミノ型アルキルエーテル化メラミン樹脂、メチロール型アルキルエーテル化メラミン樹脂、アルキルエーテル化メラミン樹脂、混合アルキルエーテル化メラミン樹脂等に分類されるが、いずれも使用することができ、焼き付け温度、塗膜の物性に応じて、適宜選択可能である。イミノ基やメチロール基を有するものは、一般に耐水性が低下するので、塗膜の耐水性の点からアルキルエーテル化メラミン樹脂、混合アルキルエーテル化メラミン樹脂を使用することが好ましい。上記アルキルエーテル化メラミン樹脂、混合アルキルエーテル化メラミン樹脂は、塗料組成物の貯蔵安定性が良好であるうえ、メラミン樹脂が疎水性となるため、塗膜を形成した際に、メラミン樹脂が塗膜上層部に偏在して、表層の架橋密度が上昇し、汚染物質の塗膜内部への浸透を抑制して、耐汚染性を向上させることができる。

【0048】上記アルキルエーテル化メラミン樹脂としては、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基によりエーテル化されたブチル化メラミン樹脂、メチル基によりエーテル化されたメチル化メラミン樹脂、及び、メチル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基によりエーテル化されたメチル／ブチル混合エーテル化メラミン樹脂等を挙げることができる。これらは市販されているものを使用してもよい。

【0049】上記硬化剤（a2）として上記アミノ樹脂を使用する場合、上記アミノ樹脂の配合量は、ポリオール樹脂（a1）のヒドロキシル価に対して、当量以上のアルコキシル基を提供することができる量であればよく、通常、〔ポリオール樹脂（a1）〕／〔アミノ樹脂〕の重量比として、9／5～5／5が好ましい。より好ましくは、8／2～6／4である。

【0050】上記硬化剤（a2）として上記アミノ樹脂を使用する場合には、通常、ポリオール樹脂（a1）との反応を促進する触媒を必要とする。上記触媒としては、酸触媒を使用することが好ましい。上記酸触媒とし

ては特に限定されず、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ジニルナフタレンスルホン酸等の芳香族スルホン酸及びその塩；有機りん酸塩；アミノドリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸等の有機ホスホン酸及びそのアミン塩等を挙げることができる。なかでも、芳香族スルホン酸、芳香族スルホン酸のアミン塩が好ましい。これらの酸触媒のカウンターカチオンとしては、アミンが好ましい。

【0051】上記酸触媒の配合量は、通常、上記ポリオール樹脂（a1）とアミノ樹脂との合計100重量部に対して、0.5～3重量部が好ましい。0.5重量部未満であると、硬化性が低下し、軟弱な塗膜しか得られず、硬度のみならず、耐酸性、耐アルカリ性、耐汚染性も低下し、3重量部を超えると、添加した量に応じた効果が得られない。

### 【0052】3. 常温硬化性樹脂

上記常温硬化性樹脂としては特に限定されないが、ポリオール樹脂（a3）が好ましく、これと反応可能なイソシアネート硬化剤（a4）が併用される。上記ポリオール樹脂（a3）は、ヒドロキシル価が5～300mg KOH/gであるものが好ましい。ヒドロキシル価が5mg KOH/g未満であると、硬化性反応基量が少なすぎて硬化性が低下し、300mg KOH/gを超えると、得られる塗膜に親水性基が残留し、塗膜の耐水性、耐酸性及び耐アルカリ性が低下する。より好ましくは、30～200mg KOH/gである。

【0053】上記ポリオール樹脂（a3）は、数平均分子量が500～20000であるものが好ましい。数平均分子量が500未満であると、得られる塗膜の機械的強度が低下し、20000を超えると、塗料組成物の粘度が高くなりすぎて、塗装性が低下する。より好ましくは、1800～20000である。

【0054】上記ポリオール樹脂（a3）としては特に限定されず、例えば、熱硬化性樹脂のポリオール樹脂（a1）として例示したもの等を挙げることができる。なかでも、アクリルポリオール樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、含フッ素ポリオール樹脂、シリコーンポリオール樹脂が好ましい。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0055】上記イソシアネート硬化剤（a4）は、ブロック化剤によりブロックされていないイソシアネート化合物である。上記イソシアネート硬化剤（a4）としてブロックされたイソシアネート化合物を使用すると、常温で硬化することができない。上記ブロックされていないイソシアネート化合物としては特に限定されず、例えば、硬化剤（a2）で例示したもの等を挙げることができる。

【0056】上記フィルム形成性樹脂（A）は、必要に応じて、着色顔料、体質顔料、防錆顔料等の顔料が添加

されていてもよい。

【0057】本発明で使用されるアルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)は、下記一般式(1)；  

$$R^1_n - Si - (OR^2)_m \quad (1)$$

(式中、 $R^1$ は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～11のエポキシアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数2～11のアルケニル基、炭素数7～11のアラルキル基、炭素数2～4のアシル基、炭素数1～5のアミノアルキル基、炭素数1～5のメルカプトアルキル基又は炭素数1～5のハロアルキル基を表す。 $R^2$ は、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数2～4のアシル基を表す。 $n$ は、0、1又は2である。)で表されるアルコキシシラン化合物を部分加水分解し、縮合して得られるアルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物である。上記アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)は、得られる塗膜において親水化剤の役割を果たすものである。また、上記アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)は、得られる塗膜の硬度、耐酸性及び耐アルカリ性を向上させることができる。

【0058】上記 $R^1$ は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～11のエポキシアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数2～11のアルケニル基、炭素数7～11のアラルキル基、炭素数2～4のアシル基、炭素数1～5のアミノアルキル基、炭素数1～5のメルカプトアルキル基、又は、炭素数1～5のハロアルキル基を表す。上記炭素数1～6のアルキル基としては特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、 $n$ -ブチル基等の鎖状のもの；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の環状のもの等を挙げることができる。なかでも、加水分解反応性及び縮合反応性が良好であるので、メチル基、エチル基、 $n$ -ブチル基が好ましい。

【0059】上記炭素数2～11のエポキシアルキル基としては特に限定されず、例えば、 $\gamma$ -グリシドキシプロピル基、3,4-エポキシシクロヘキシル基等を挙げることができる。上記炭素数6～12のアリール基としては特に限定されず、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基等を挙げることができる。上記炭素数2～11のアルケニル基としては特に限定されず、例えば、ビニル基、アリル基、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピル基、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピル基等を挙げることができる。上記炭素数7～11のアラルキル基としては特に限定されず、例えば、ベンジル基等を挙げることができる。

【0060】上記炭素数2～4のアシル基としては特に限定されず、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基等を挙げることができる。上記炭素数1～5のアミノアルキル基としては特に限定されず、例えば、 $\gamma$ -アミノプロピル基等を挙げることができる。上記炭素数1～5のメルカプトアルキル基としては特に限定されず、例えば、 $\gamma$ -

メルカプトプロピル基等を挙げることができる。上記炭素数1～5のハロアルキル基としては特に限定されず、例えば、 $\gamma$ -クロロプロピル基等を挙げることができる。

【0061】上記 $R^1$ としては、得られる塗膜の物性と反応性を考慮して、適宜選択することができる。例えば、塗膜のクラックを抑制したり、耐アルカリ性を付与したい場合、上記 $R^1$ としては、フェニル基を選択すること等が公知である。通常は、上記 $R^1$ としては、メチル基及びエチル基が一般的であり、反応性の点から、メチル基が多用されている。

【0062】上記 $R^2$ は、炭素数1～6のアルキル基、又は、炭素数2～4のアシル基を表す。上記炭素数1～6のアルキル基としては特に限定されず、例えば、上記 $R^1$ で例示したもの等を挙げることができる。なかでも、メチル基、エチル基、 $n$ -ブチル基が好ましい。上記炭素数2～4のアシル基としては特に限定されず、例えば、上記 $R^1$ で例示したもの等を挙げることができる。上記 $R^2$ としては、通常、加水分解反応性、縮合反応性を考慮して、メチル基及びエチル基が一般的であり、メチル基が多用される。

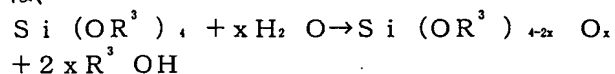
【0063】上記 $n$ は、0、1又は2である。上記 $n$ の数は、アルコキシシランの数を表し、 $n=0$ の場合には、4官能、 $n=1$ の場合には、3官能、 $n=2$ の場合には、2官能を表す。 $n \geq 3$ の場合、このアルコキシシラン化合物のアルコキシシリル基が、加水分解、縮合の際に消費され、アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物のSiOH基及びSiOR基、すなわち、反応性官能基の数が減少し、硬化反応性が低下する。本発明においては、上記 $n$ は、0であることが好ましい。

【0064】上記アルコキシシラン化合物としては特に限定されず、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等の4官能のアルコキシシラン化合物；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ベンジルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン等の3官能のアルコキシシラン化合物等を挙げることができる。なかでも、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシランが好ましく、更に好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランである。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0065】上記アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)は、公知の方法により製造することができる。例えば、上記アルコキシシラン化合物に、必要量の水と触媒とを加え、加水分解、縮合反応によって生じ

るアルコールを除去することにより得る。また、上記アルコキシシラン化合物の縮合体であるオリゴマーを得た後、該オリゴマーを反応させることによって得ることができる。

【0066】上記加水分解に使用される水の必要量は、所望の加水分解率から決定される。上記加水分解率は、4官能アルコキシシラン化合物の場合、加水分解反応は、



と表されるので、

$$\text{加水分解率}(\%) = (2x/4) \times 100 = (x/2) \times 100$$

となる。

【0067】この場合、すべてのアルコキシシリル基を加水分解、縮合するのに必要な理論量の水を添加して加水分解、縮合した場合を加水分解率100%として計算する。すなわち、上記式から明らかなように、本発明においては、4官能のアルコキシシラン化合物が有する全アルコキシシリル基のモル数の1/2倍のモル数の水を添加した場合を加水分解率100%として計算したものを、加水分解率とする。

【0068】通常、上記アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)を得るための加水分解率は、0% < 加水分解率 < 100%

である。加水分解率が100%であるものは、完全なSiO<sub>2</sub>の固体であり、加水分解率が70%を超えるものは、ゼラチン状のゲル又は固体であり、加水分解率が65~70%のものは粘度が高く、更に空気中のわずかな水分と反応してゲル化してしまい、貯蔵安定性が悪いので、30~60%程度の加水分解率のものが最も好ましい。しかしながら、100%に近い加水分解率を有するものであっても、適当な溶媒を選択することによって、十分な貯蔵安定性を示す場合があるので、加水分解率は、上記範囲に限定されるものではない。

【0069】上記加水分解に使用される水としては特に限定されないが、一般に塗膜中にイオン等の不純物が残存すると塗膜性能が低下するので、目的とする塗膜の物性等に応じて、脱イオン水、純水又は超純水を使用することが好ましい。

【0070】上記アルコキシシラン化合物の加水分解、縮合反応に用いられる触媒としては特に限定されず、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、りん酸等の無機酸；ぎ酸、プロピオン酸、シュウ酸、パラトルエンスルホン酸、安息香酸、フタル酸、マレイン酸等の有機酸；水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、アンモニア等のアルカリ触媒；有機金属；金属アルコキシド；ジブチルすずラウレート、ジブチルすずオクチエート、ジブチルすずジアセテート等の有機すず化合物；アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、チタニウムテトラ

キス（アセチルアセトネート）、チタニウムビス（ブトキシ）ビス（アセチルアセトネート）、チタニウムビス（イソプロポキシ）ビス（アセチルアセトネート）、ジルコニウムテトラキス（アセチルアセトネート）、ジルコニウムビス（イソプロポキシ）ビス（アセチルアセトネート）等の金属キレート化合物；ほう素ブトキシド、ほう酸等のほう素化合物等を挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、得られる部分加水分解縮合物及び得られる塗料組成物の貯蔵安定性の観点から、カルボン酸、金属キレート化合物及びほう素化合物のなかから1種又は2種以上を使用することが好ましい。

【0071】上記触媒の添加量は、特に限定されるものではないが、通常、アルコキシシラン化合物100重量部に対して、0.1~10重量部が好ましい。より好ましくは、0.5~5重量部である。

【0072】上記溶媒としては特に限定されず、例えば、アルコール、エーテル、ケトン等の有機溶媒等を挙げることができる。

【0073】上記アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)のうち、加水分解率が100%未満であるものは、上述の方法により製造すると、モノマー、2量体、3量体、それ以上の多量体が混在する。しかしながら、上記モノマー等の低分子量成分が含有していると、この部分加水分解縮合物そのものの貯蔵安定性が低下したり、これを使用した塗料組成物の貯蔵安定性が低下する場合があります。また、該塗料組成物の塗膜性能、例えば、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性、耐クラック性等が低下させやすい。従って、まず、アルコキシシラン化合物そのものであるモノマーを除去しておくことが好ましい。除去後の上記アルコキシシラン化合物（モノマー）の含有量は、上記アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)中、1重量%以下であることが好ましい。より好ましくは、0.3重量%以下である。上記アルコキシシラン化合物（モノマー）の除去方法としては特に限定されず、公知の方法で行うことができる。

【0074】上記アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)としては、反応性に富んでおり、また、骨材(C)の塗料組成物中での沈降を防止することができるので、テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物が好ましい。上記アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)として上記テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物を使用した場合、これを含有する塗料組成物を硬化させる際に、高温で焼き付ける必要がなく、また、硬化に長時間を要しない。

【0075】上記テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物のうち、加水分解率100%未満の条件で加水分解、縮合して得られるものとしては、加水分解率が10~70%であるものが好ましい。10%未満であると、モノマーが残存しやすく、70%を超えると、分子量を

本発明で用いるアルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)の範囲に制御するのが困難であり、大きな粒子になりやすく、他の成分と相溶しにくいいため、塗料組成物の貯蔵安定性が低下する。より好ましくは、35～70%である。

【0076】このようなテトラメトキシシランの部分加水分解縮合物としては、市販されているものもあり、例えば、MKCシリケートMS51(加水分解率約40%、SiO<sub>2</sub>成分約52%、三菱化学社製)、MKCシリケートMS56(加水分解率約50%、SiO<sub>2</sub>成分約56%、三菱化学社製)等を挙げることができる。これらは、テトラメトキシシランモノマーを1重量%以下に除去したものである。また、これらの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定にて標準ポリプロピレングリコール換算で300～1500である。

【0077】本発明において、上記テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物としては、シラノール基(SiOH基)とメトキシシリル基(SiOMe基)とのモル比が、(SiOH基)/(SiOMe基)=1/10以下であるものがより好ましい。SiOH基が多く存在すると、硬度の高い塗膜ができる反面、塗料組成物の貯蔵中に反応が起こり、増粘やゲル化等の不具合が起こりやすい。

【0078】また、上記テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物としては、2～8量体の含有量が0～30重量%のものが好ましい。30重量%を超えると、塗膜性能が低下するほか、焼き付け時に揮散する成分が多いために、塗膜表面に存在する親水性成分が少なくなり、親水性が保たれにくい。なお、上記2～8量体の含有量は、ガスクロマトグラフ法(GC)によって求めた値であり、TCD検出器を用い、2量体以上の部分加水分解縮合物の検出感度を2量体と同等として求めた値である。

【0079】更に、上記テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物としては、重量平均分子量が、GPC測定にて標準ポリプロピレングリコール換算で1500～5000であるものが好ましい。1500未満であると、塗膜性能が低下し、揮散量が増大するほか、低分子量成分が多いために、塗膜内部に捉えられやすく、表面に浮上しにくくなり、5000を超えると、貯蔵安定性の良い部分加水分解縮合物を得ることが困難であり、ゲル化しやすいものになりやすく、また、フィルム形成性樹脂(A)との相溶性が低下する傾向となり、均一な塗料組成物を得ることが困難となる。

【0080】このようなテトラメトキシシランの部分加水分解縮合物としては、市販されているものもあり、例えば、MKCシリケートMSSGNP(加水分解率60%、2～8量体の含有量0～30重量%、重量平均分子量1500～3500、三菱化学社製)等を挙げること

ができる。MKCシリケートMSSGNPは、溶媒がメタノールであるが、常法により、例えば、キシレン等の非極性溶媒に置換することもできる。

【0081】本発明において、上記MKCシリケートMSSGNP等の(SiOH基)/(SiOMe基)のモル比が1/10以下、2～8量体の含有量が0～30重量%、GPC測定において重量平均分子量が標準ポリプロピレングリコール換算で1500～5000であるものを使用すると、例えば、フィルム形成性樹脂(A)として熱可塑性フッ素樹脂を用いた場合、得られる塗膜の水の動的後退張力(Tr)が60～68dyn/cmと非常に大きい値を示し、塗膜表面の親水性が充分に発揮されており、耐汚染性や超低汚染性に優れていることが判る。また、このものを使用した塗料組成物は、後で詳述する骨材(C)を多量に含有しても、貯蔵安定性が極めて良好である。

【0082】本発明において、上記アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)のうち、加水分解率100%未満の条件で加水分解、縮合して得られるものとしては、上記テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物のほか、テトラエトキシシランの部分加水分解縮合物を使用することができる。上記テトラエトキシシランの部分加水分解縮合物としては特に限定されないが、SiO<sub>2</sub>として40%のものが好ましい。

【0083】上記テトラエトキシシランの部分加水分解縮合物は市販されているものもあり、例えば、ES-40(コルコート社製)、シリケート40(多摩化学社製)、TES40(ヘキスト社製)、シルボンD40(ストフファー社製)、エチルシリケート40(ユニオンカーバイド社製)等を挙げることができる。

【0084】上記テトラエトキシシランの部分加水分解縮合物は、オリゴマーであり、上述したように、低分子量成分が混在しており、塗膜性能が低下する。しかしながら、テトラエトキシシランの部分加水分解縮合物においては、上記低分子量成分が混在しているものであっても、上記低分子量成分の含有量が少ないものを選択して使用することができる。

【0085】上記テトラエトキシシランの部分加水分解縮合物において、加水分解率は、通常0～100%である。加水分解率が65～70%のものは、加水分解、縮合を行う際に使用する媒体、例えば、アルコール等の有機溶媒を反応後に除去することなく、部分加水分解縮合物を希釈した状態で使用することが好ましい。また、上記低分子量成分が混在したものを更に加水分解、縮合させて部分加水分解縮合物にしてもよい。上記有機溶媒で希釈した場合、テトラエトキシシランの部分加水分解縮合物としては、加水分解率が20～100%のものが好ましい。20%未満であると、モノマーが残存しやすい。

【0086】上記アルコキシシラン化合物の部分加水分解



解縮合物 (B) の配合量は、塗料組成物固形分 100 重量部に対して、0.1~30 重量部が好ましい。0.1 重量部未満であると、親水化の効果が小さく、30 重量部を超えると、添加した量に応じた親水化の効果が得られず、塗料組成物の貯蔵安定性が低下し、構造粘性が高いために塗装しにくい。より好ましくは、1~10 重量部である。

【0087】本発明で使用される骨材 (C) は、大きさが 0.1~40  $\mu\text{m}$  である無機骨材 (c1) 及び粒径が 0.01~30  $\mu\text{m}$  である有機高分子粒子 (c2) からなる群より選択される少なくとも 1 種である。上記骨材 (C) は、得られる塗膜の硬度、強度を高め、耐傷つき性を向上させるために使用される。

【0088】上記無機骨材 (c1) は、大きさが 0.1~40  $\mu\text{m}$  である。ここで、大きさとは、例えば、無機骨材の形状が粒子状のものである場合には、径の長さを表し、鱗片状のものである場合には、鱗片形状の幅の長さを表し、桿状又は繊維状のものである場合には、桿又は繊維の直径 (太さ) を表す。不定形のものである場合には、通常、上述したいずれかの形状と近似することができるので、近似した形状の大きさを表す。

【0089】上記無機骨材 (c1) の大きさが 0.1  $\mu\text{m}$  未満であると、得られる塗膜の硬度、強度が不十分となり、40  $\mu\text{m}$  を超えると、得られる塗膜が不均一となり、塗膜性能や外観に問題があるので、上記範囲に限定される。好ましくは、1~20  $\mu\text{m}$  である。従って、本発明における無機骨材 (c1) には、通常の塗料用顔料、例えば、着色顔料、体質顔料、防錆顔料等のように、粒径が 0.1  $\mu\text{m}$  未満のものは含まれない。

【0090】上記無機骨材 (c1) は、モース硬度が 5~8 であることが好ましい。5 未満であると、得られる塗膜の硬度、強度が不十分となって耐傷つき性が不十分となる場合があり、8 を超えると、粉砕が困難であるので、塗料用骨材として大きすぎて、塗膜性能が不十分となる。より好ましくは、6~7 である。

【0091】上記無機骨材 (c1) としては特に限定されず、例えば、けい酸カルシウム、長石等のけい酸塩；セッコウ、硫酸バリウム等の硫酸塩；熔融シリカ、石英、湿式シリカ、乾式シリカ等のシリカ；金属酸化物；珪藻土；ガラス；天然又は合成の雲母；シラスパルーン；カオリン、クレイ類、タルク等の無機物粉末の熔融合金；シリカ担体にカルシウムイオンを担持したもの等を挙げることができる。なかでも、けい酸塩、硫酸塩、シリカ、金属酸化物、珪藻土、ガラス、天然又は合成の雲母が好ましく、けい酸カルシウム、硫酸バリウム、ガラス繊維がより好ましい。これらは単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0092】上記ガラス繊維としては、モース硬度が 5~8 であり、直径が 1~30  $\mu\text{m}$  であり、繊維長が 1~200  $\mu\text{m}$  であるものが好ましい。このものを使用した

場合には、得られる塗膜の硬度が非常に高く、塗膜強度、柔軟性に優れているので、PCM 用に好適である。

【0093】上記無機骨材 (c1) としては、市販されているものもある。具体的には、例えば、マイクロマイカ C4000 (雲母、大きさ 10  $\mu\text{m}$ 、鱗片状、モース硬度 2.5、白石カルシウム社製)；マイクロセル C (けい酸カルシウム、大きさ 3.4  $\mu\text{m}$ 、不定形、モース硬度 5~6、島田商会社製)、マイクロセル E (けい酸カルシウム、大きさ 2.1  $\mu\text{m}$ 、不定形、モース硬度 5~6、島田商会社製)、ミネックス #7 (長石、大きさ 4.5  $\mu\text{m}$ 、モース硬度 5~6、白石工業社製)；沈降性硫酸バリウム B54 (硫酸バリウム、大きさ 1.2  $\mu\text{m}$ 、モース硬度 3.0~3.5、堺化学工業社製)；ハリミック S-CO (熔融シリカ、粒径 23  $\mu\text{m}$ 、球状、モース硬度 7、マイクロン社製)、シリカパウダー SP-10 (石英、大きさ 8  $\mu\text{m}$ 、モース硬度 7、大阪窯業社製)、ニプシール SS70B (湿式シリカ、大きさ 3.8~4.5  $\mu\text{m}$ 、モース硬度 7、日本シリカ工業社製)、サイロイド 244 (湿式シリカ、大きさ 1.8  $\mu\text{m}$ 、不定形、モース硬度 7、富士デビソン社製)；MIO #40 (酸化鉄、大きさ 21  $\mu\text{m}$ 、鱗片状、モース硬度 5.5、菊地カラー社製)；マイクログラスサーフェストランド REV-1 (無アルカリガラス繊維、径 13  $\mu\text{m}$ 、長さ 35  $\mu\text{m}$ 、繊維状、モース硬度 6.5、日本硝子繊維社製)、GB210 (ガラスビーズ、粒径 30  $\mu\text{m}$ 、球状、モース硬度 6.5、日本硝子繊維社製)等を挙げることができる。また、これらのほか、サンキライト YO4 ( $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の中空ビーズ、粒径 40  $\mu\text{m}$ 、球状、三機工業社製)；バーグスアイスパーク ( $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 、大きさ 1.4  $\mu\text{m}$ 、バーグスピグメント社製)、セピオライト ( $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO}$  の粉砕品、大きさ 30  $\mu\text{m}$ 、白石カルシウム社製)等を使用してもよい。

【0094】本発明においては、上記無機骨材 (c1) の塗料組成物中での安定性をより高めるために、無機骨材 (c1) としてシランカップリング処理されたものを使用することが好ましい。上記シランカップリング処理としては、例えば、無機骨材 (c1) 100 重量部に対して、シランカップリング剤 10~50 重量部を加えて反応させること等により行うことができる。上述の方法においては、シランカップリング剤の添加量は、上記の範囲内が好ましい。10 重量部未満であると、得られる塗料組成物の貯蔵安定性、耐酸性、耐アルカリ性及び光沢が改善されず、50 重量部を超えると、塗膜硬度、耐水性、耐湿性等の塗膜性能が低下する。

【0095】上記シランカップリング処理の反応条件としては、室温で 1 日以上反応させればよいが、反応時間の短縮等のために反応を促進する必要がある場合には、適当な温度に加温してもよい。この際、シランカップリ

ング剤が互いに縮合して粘度の上昇やゲル化の発生を起こさない程度に加温する必要がある。

【0096】また、シランカップリング処理としては、上述のほか、シランカップリング剤として作用するシリケートを用いて塗料の製造をする際に、顔料分散ペーストを調製する段階で処理することもできる。具体的には、顔料分散樹脂又は分散樹脂を兼用するメインバインダーと、着色顔料、体質顔料等の顔料と、シランカップリング剤として作用するシリケートとを、例えば、顔料100重量部に対して、シランカップリング剤として作用するシリケート1～10重量部、メインバインダー10～50重量部の割合で混合してガラスビーズミル等の通常の手段で分散すればよい。なお、上記メインバインダーとシランカップリング剤として作用するシリケートとは、分散時に凝集する等の不具合をきたす場合があるので、組み合わせに留意する必要がある。

【0097】上記シランカップリング剤としては特に限定されないが、上記一般式(1)で表されるアルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物を使用することが好ましい。上記一般式(1)で表されるアルコキシシラン化合物の具体例としては、上述したもののほか、例えば、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、*n*-デシルトリメトキシシラン、*n*-ヘキサデシルトリメトキシシラン、1,6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ノナフルオロブチルエチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライド等を挙げることができる。

【0098】なかでも、SiOH基と反応しやすいので、上記一般式(1)において、 $n=1$ かつ $R^2$ がメチル基であるトリメトキシシリル型のものが好ましい。この場合、 $R^1$ が、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピル基、 $\gamma$ -グリシドキシプロピル基、メチル基、エチル基、ビニル基、フェニル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*i*-ブチル基、*n*-デシル基、*n*-ヘキサデシル基、トリメトキシシリルヘキシル基、 $\gamma$ -ジブチルアミノプロピ

ル基、ノナフルオロブチルエチル基であるものが好ましい。具体的には、例えば、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0099】上記無機骨材(c1)をより安定化するためには、上記シランカップリング剤として、上記一般式(1)で表されるアルコキシシラン化合物のうち $R^2$ がメチル基であり $n=0$ であるテトラメトキシシランを、加水分解率100%未満の条件で部分加水分解縮合を行って得られるテトラメトキシシランの部分加水分解縮合物であって、シラノール基(SiOH基)とメトキシシリル基(SiOMe基)とのモル比が、(SiOH基)/(SiOMe基)=1/10以下であり、2～8量体の含有量が0～30重量%であり、重量平均分子量が1500～5000であるものを使用することが好ましい。

【0100】また、本発明においては、上記無機骨材(c1)としては、塗料組成物への配合量が少量であっても硬度を高めることができ、塗膜外観も良好となるので、けい酸塩、硫酸塩、金属酸化物、珪藻土、ガラス、天然又は合成の雲母等のシリカ以外の繊維状又は粒子状の無機骨材と、シリカとを併用することが好ましい。この場合、上記シリカと上記シリカ以外の繊維状又は粒子状の無機骨材との配合重量比が、(シリカ)/(シリカ以外の無機骨材)=2/98～30/70が好ましい。上記シリカの配合重量比が2未満であると、シリカを併用する効果がなく、30を超えると、硬度が不充分となる。

【0101】なお、上記無機骨材(c1)のうち、上記シリカは、大きさが1～5 $\mu$ mが好ましい。一般に、コロイダルシリカや気相法シリカのようなシリカ微粉末は、粒径が0.01～0.1 $\mu$ mと小さく、得られる塗膜に必要な硬度を発現させるためには、大量に添加する必要があるが、塗料組成物の貯蔵安定性に問題が生じるので、本発明においてシリカを使用する際には、大きさが1～5 $\mu$ mのものを使用することが好ましい。

【0102】本発明で使用する有機高分子粒子(c2)は、塗膜に強度を与え、耐傷つき性を付与するほか、塗膜に意匠性や滑り性を付加することができる。上記有機高分子粒子(c2)は、粒径が0.01～30 $\mu$ mである。0.01 $\mu$ m未満であると、コイル巻き取り時のプレッシャーマーク、形成加工時の塗膜の傷つき、施工時の塗膜傷つきや、形成機の摩耗、塗膜洗浄時の塗膜の傷に対して耐傷つき性の効果が不充分となり、30 $\mu$ mを超えると、得られる塗膜が不均一となり、強度に欠け、塗膜性能や外観に問題が生じるので、上記範囲に限定される。好ましくは、1～20 $\mu$ mである。

【0103】上記有機高分子粒子(c2)を構成する樹脂としては特に限定されないが、ポリテトラフルオロエ

チレン等のフッ素樹脂；スチレン／イソプレン共重合体、エチレン／アクリル共重合体、ポリエチレン、ポリスチレン等のポリオレフィン樹脂；シリコーン樹脂；セルロース樹脂；アクリルウレタン樹脂等のポリウレタン樹脂；ポリアミド樹脂；ポリエステル樹脂；フェノール樹脂；ポリメチルメタクリレート、スチレン／アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル等のアクリル樹脂；ベンゾグアナミン縮合物、メラミン／ホルムアルデヒド共重合体、尿素／ホルムアルデヒド共重合体等のアミノ樹脂；これらの変性樹脂等が好ましい。

【0104】上記有機高分子粒子（c2）としては、市販されているものもある。具体的には、例えば、ルブロンL2（ポリテトラフルオロエチレン、粒径5μm、ダイキン工業社製）、セフラルループF（ポリテトラフルオロエチレン、粒径5μm、セントラル硝子社製）、フルオンL169J（ポリテトラフルオロエチレン、粒径12μm、旭硝子社製）；FR3（スチレン／イソプレン共重合体、粒径10～30μm、綜研化学社製）、フロービーズEA209（エチレン／アクリル共重合体、粒径1～25μm、住友精化社製）、フローセンUF（ポリエチレン、粒径25μm、岐阜セラック社製）、ファインパールPB3006E（ポリスチレン、粒径6μm、住友化学社製）；トスパール120（シリコーン樹脂、粒径2μm、東芝シリコーン社製）；SP104S（アクリルウレタン樹脂、粒径10μm、日本触媒社製）；オルガソール2002D（ナイロン12、粒径18～22μm、日本リルサン社製）；バリナックスFC600P（ポリエステル樹脂、粒径25μm以下、三井東圧化学社製）；ベルパールR900（フェノール樹脂、粒径1～20μm、鐘紡社製）；MP100シリーズ（ポリメチルメタクリレート、粒径0.35～2.0μm、綜研化学社製）、SGP-70C（スチレン／アクリル共重合体、粒径20～30μm、綜研化学社製）、ジュリマーMB10A（ポリアクリロニトリル、粒径20～30μm、日本純薬社製）；エポスターL（ベンゾグアナミン縮合物、粒径10～20μm、日本触媒社製）、エポスターS12（メラミン／ホルムアルデヒド共重合体、粒径1.2μm、日本触媒社製）、エポスターM30（ホルムアルデヒド縮合物、粒径3μm、日本触媒社製）、パーコバックM3（尿素／ホルムアルデヒド共重合体、粒径5μm、ロンザジャパン社製）等を挙げることができる。

【0105】本発明において、上記骨材（C）は、上記無機骨材（c1）及び上記有機高分子粒子（c2）を組み合わせて使用することが好ましい。好ましい組み合わせとしては、例えば、長石／ポリテトラフルオロエチレン、長石／湿式シリカ／ポリテトラフルオロエチレン、ガラス繊維／ポリテトラフルオロエチレン、ガラス繊維／湿式シリカ／ポリテトラフルオロエチレン、ガラス繊維／

乾式シリカ／ポリテトラフルオロエチレン、ガラス繊維／ナイロン12、ガラス繊維／湿式シリカ／ナイロン12、ガラス繊維／ポリメチルメタクリレート、ガラス繊維／湿式シリカ／ポリメチルメタクリレート、ガラス繊維／ポリアクリロニトリル、ガラス繊維／湿式シリカ／ポリアクリロニトリル等を挙げることができる。

【0106】上記無機骨材（c1）及び上記有機高分子粒子（c2）の混合比は、所望する塗膜性能、例えば、硬度、耐傷つき性、滑り性、外観等により、適宜設定することができる。

【0107】上記骨材（C）の配合量は、塗料組成物固形分100重量部に対して、0.5～30重量部が好ましい。0.5重量部未満であると、硬度、強度が発現されず、耐傷つき性が不十分となり、100重量部を超えると、塗膜強度及び加工性が低下し、表面の平滑性、光沢が得られない。より好ましくは、0.5～20重量部である。

【0108】本発明の塗料組成物においては、上記骨材（C）を比較的多量に配合しつつ、貯蔵安定性（沈降安定性）を確保することができる。一般に、骨材（C）として無機骨材（c1）を使用すると、経時的に骨材が沈降してしまい、塗料の貯蔵安定性が悪くなることが知られている。このような塗料を使用すると、均一な塗膜が得られなくなり、水分を通過しやすくなって、耐食性の向上が期待できない。

【0109】本発明者らは、かかる欠点を克服すべく種々検討を重ねた結果、骨材（C）とアルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物（B）とを併用した塗料組成物においては、SiO<sub>2</sub>成分を含有する骨材（C）の大幅な安定化が実現されることを見いだした。すなわち、本発明では、塗料成分としてアルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物（B）を使用しているので、骨材（C）として比重の大きい無機骨材（c1）を比較的多量に使用した場合であっても、塗料組成物中でシリケート成分が無機骨材（c1）の周囲に反応又は吸着し、安定化するので、無機骨材（c1）の沈降を抑制することができる。また、無機骨材（c1）をシランカップリング処理することによって、より貯蔵安定性を向上させることができる。更に、本発明の塗料組成物は、無機骨材（c1）との併用系において、沈降しやすい無機骨材（c1）の安定化が図られているので、有機骨材である有機高分子粒子（c2）を使用した場合の安定化も達成されることになる。従って、本発明においては、得られる塗膜の硬度、強度を高めるために使用される骨材（C）の配合量を多くすることができる。

【0110】また、本発明の塗料組成物は、上記アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物（B）により、得られる塗膜の耐汚染性を向上させることができるので、高硬度と耐傷つき性と耐汚染性とを兼ね備え、塗膜性能に優れた塗膜を得ることができ、屋外用塗料として

好適に使用することができる。更に、骨材 (C) として有機高分子粒子 (c 2) を用いる場合には、充分な強度を有し、滑り性にも優れた塗膜を形成することができるので、積雪の多い地方の屋根材等の雪滑り性が要求される資材にも適用することができる。

【0111】本発明の塗膜形成方法は、金属基材にプライマーを塗装した後、上述した本発明の塗料組成物を塗装する耐汚染性塗膜の形成方法である。

【0112】上記金属基材としては特に限定されず、例えば、亜鉛めっき鋼板、合金化亜鉛めっき鋼板、亜鉛／アルミニウムめっき鋼板、アルミニウムめっき鋼板、アルミニウム及びその合金、銅及びその合金、チタン及びその合金、蒸着金属、ステンレス鋼板、冷延鋼板等の金属素材の板状又はシート状のもの；これらの金属素材の形成物等を挙げることができる。

【0113】上記金属基材は、一般に、その表面に、例えば、りん酸亜鉛処理、反応型クロメート処理、塗布型クロメート処理等が施されたものを使用することが好ましい。また、クロメート処理を施された表面に、更に薄膜型有機複合被覆が施されたものであってもよい。

【0114】本発明の塗膜形成方法においては、上記金属基材と上記塗料組成物との密着性を高めるために、上記金属基材にプライマーが塗装される。上記プライマーは、エポキシ樹脂系プライマー、ポリウレタン変性エポキシ樹脂系プライマー、及び、ポリエステル樹脂系プライマーからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0115】上記プライマーは、得られる塗膜の硬度をより高めるために、繊維長若しくは粒径が0.1～40  $\mu\text{m}$  であり、モース硬度が5～8である繊維状又は粒子状の無機骨材 (c 1)、及び、粒径が0.01～30  $\mu\text{m}$  である有機高分子粒子 (c 2) からなる群より選択される少なくとも1種の骨材 (C) が含有されてなるものが好ましい。

【0116】上記繊維長若しくは粒径が0.1～40  $\mu\text{m}$  であり、モース硬度が5～8である繊維状又は粒子状の無機骨材 (c 1) としては特に限定されず、例えば、本発明の塗料組成物において説明した骨材 (C) として例示したもの等を挙げることができる。上記粒径が0.01～30  $\mu\text{m}$  である有機高分子粒子 (c 2) としては特に限定されず、例えば、本発明の塗料組成物において説明した骨材 (C) として例示したもの等を挙げることができる。なかでも、ポリオレフィン樹脂、セルロース樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、アミノ樹脂、これらの変性樹脂が好ましい。

【0117】上記骨材 (C) の含有量は、上記プライマー固形分100重量部に対して、0.5～30重量部が好ましい。0.5重量部未満であると、塗膜の硬度を高める効果が小さすぎ、30重量部を超えると、表面の平

滑性が損なわれたり、塗膜強度や加工性が低下する。

【0118】上記塗料組成物の塗布方法としては特に限定されず、例えば、ロールコーター、エアースプレー、エアレススプレー、カーテンフローコーター等の一般に使用されている塗布方法等を挙げることができる。これらは、基材の使用目的に応じて、適宜選択される。上記塗料組成物の塗装において、得られる塗膜の膜厚としては特に限定されないが、通常、乾燥膜厚が5～100  $\mu\text{m}$  となるように塗装することが好ましい。

【0119】本発明においては、得られる塗膜の水の動的後退張力 ( $T_r$ ) が55  $\text{dyn/cm}$  以上であることが好ましい。ここで、上記水の動的後退張力 ( $T_r$ ) とは、久保、上田の方法 (日本レオロジー学会、第43回レオロジー討論会講演要旨集233頁、1995年) に従って、図1に示した測定装置を用いて測定したものであり、特別な理論的前提に依存することなく、物理的測定によってのみ測定可能な値である。本発明者らは、特願平8-301339号において、上記水の動的後退張力 ( $T_r$ ) が47  $\text{dyn/cm}$  以上を示す塗膜が、明瞭な耐雨垂れ汚染性を発現することを見だし、上記水の動的後退張力 ( $T_r$ ) を耐雨垂れ汚染性の指標とすることができることを明らかにした。

【0120】上記水の動的後退張力 ( $T_r$ ) が55  $\text{dyn/cm}$  未満であると、耐汚染性、特に、長期間曝露における耐雨垂れ汚染性が不充分となる。より好ましくは、60  $\text{dyn/cm}$  以上である。本発明においては、上記部分加水分解縮合物として、テトラメトキシシランを、加水分解率100%未満の条件で部分加水分解縮合を行って得られる部分加水分解縮合物であって、シラノール基 ( $\text{SiOH}$  基) とメトキシシリル基 ( $\text{SiOMe}$  基) とのモル比が、( $\text{SiOH}$  基) / ( $\text{SiOMe}$  基) = 1/10 以下であり、2～8量体の含有量が0～30重量%であり、重量平均分子量が1500～5000であるものを使用することにより、塗膜の水の動的後退張力 ( $T_r$ ) を60  $\text{dyn/cm}$  以上とすることができる。

【0121】焼き付け条件は、得られる塗膜の水の動的後退張力 ( $T_r$ ) を55  $\text{dyn/cm}$  以上とするように、上記塗料組成物の反応温度に応じて適宜変更可能であり、通常、140℃、20分から250℃、30秒の範囲で行うことが好ましい。30秒～2分程度の短時間での焼き付けの場合には、到達板温で温度を管理し、190～230℃にするのが一般的である。また、上記塗料組成物が、常温乾燥塗料である場合には、室温で1日以上、好ましくは、2～3日、より好ましくは、1週間以上乾燥させる。

【0122】本発明の塗膜形成方法においては、上記プライマー及び上記塗料組成物の塗装及び焼き付けは、プライマーを塗布後、焼き付けて、その上に上記塗料組成物を塗布、焼き付ける、いわゆる2コート/2バークで

もよく、上記プライマーを塗布後、焼き付けることなく、更に上記塗料組成物を塗布し、同時に焼き付ける、いわゆる2コート/1ベークでもよい。

【0123】本発明の塗膜形成方法は、上記塗料組成物を塗布した基材を焼き付けた後、更に、上記金属基材を水と接触させて加水分解反応を進行させることが好ましい。上記金属基材を水と接触させることによって、塗膜表面のSiOR基を効率よくSiOH基に加水分解することができるので、焼き付けた後に金属基材を水と接触させる方法は、塗膜の耐汚染性を向上させるのに効果的である。

【0124】上記のようにして塗膜が形成された塗装物は、良好な耐汚染性を示し、高硬度であり、耐傷つき性に優れているので、屋外で使用される建造物や道路資材等の基材として好適である。上記塗装物もまた、本発明の一つである。

【0125】本発明の塗膜形成方法は、金属基材の表面にプライマーを塗装した後、上述した本発明の塗料組成物を塗装しているので、金属と塗膜との密着性が良好であり、高硬度で耐傷つき性に優れ、良好な耐汚染性を示すだけではなく、塗膜性能に優れた塗膜を形成することができる。また、上記プライマーが骨材(C)を含有したものである場合には、得られる塗膜の硬度、強度をより高めることができ、耐傷つき性を更に向上させることができる。

【0126】本発明の塗料組成物及び塗膜形成方法は、PCM、ポストコートメタルにも適用可能であり、良好な耐汚染性、硬度、耐傷つき性、滑り性等を有している特徴を生かして、屋根材、壁材等の建築用資材；フェンス、ポール、ガードレール、高速道路の防音壁、桁カバー、トンネル内装材等の道路資材；ベンチ等のエクステリア材等；掘削材等の屋外金属製品の耐汚染性や耐傷つき性、雪滑り性等が重視される用途に特に好適である。

#### 【0127】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0128】製造例1 アクリルポリオール樹脂の合成  
加熱装置、攪拌機及び還流冷却器を備えた反応器に、キシレン49重量部及びシクロヘキサノン10重量部を仕込み、攪拌しながら115℃まで昇温して保持し、メチルメタクリレート36.7重量部、エチルメタクリレート31.4重量部、及び、2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ε-カプロラクトン(1:2)付加物(PCM-FM-2、ダイセル化学工業社製)31.9重量部からなる混合物100重量部と、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート4.5重量部との混合物を滴下ロートから3時間かけて滴下した。滴下終了後30分間115℃に保ち、ついでt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.5重量部を添加した。添加

後更に2時間115℃にて攪拌し、反応を終了し、アクリルポリオール樹脂(A-1)を得た。得られたアクリルポリオール樹脂(A-1)は、不揮発分50.0%、ヒドロキシル価50mg KOH/g、SP値11.5、数平均分子量5000であった。

#### 【0129】製造例2 ポリエステルポリオール樹脂の合成

加熱装置、攪拌機、還流装置、水分離器、精留塔及び温度計を備えた反応器に、ジメチルテレフタレート36.2重量部、ネオペンチルグリコール20.1重量部、1,6-ヘキサンジオール22.8重量部を仕込み加熱した。原料が融解し、攪拌が可能となった後、ジブチルすずオキサイド(DBTL)0.02重量部を投入して攪拌を開始し、エステル交換反応を行い、メタノールを留去した。100℃まで冷却した後、イソフタル酸31.0重量部、ε-カプロラクトン(ブラクセルM、ダイセル化学工業社製)4.2重量部を仕込み、反応温度を250℃まで昇温した。ただし、180~250℃の間は、4時間かけて一定温度、一定速度で昇温させた。生成した縮合水は、系外へ留去した。250℃に達したところで保温し、保温1時間後、反応器内に還流溶剤としてキシレン5重量部を徐々に添加し、溶剤存在下の縮合に切り換え、反応を続けた。樹脂酸価が1.0mg KOH/gに達したところで反応を終了し、100℃まで冷却し、ソルベツソ150を50重量部及びシクロヘキサノンを50重量部加えて、ポリエステルポリオール樹脂(A-2)を得た。得られたポリエステルポリオール樹脂(A-2)は、不揮発分50%、ヒドロキシル価15mg KOH/g、数平均分子量8000であった。

#### 【0130】製造例3 アクリル樹脂の合成

スチレン210.0重量部、メタクリル酸メチル160.0重量部、アクリル酸n-ブチル59.0重量部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル57.0重量部、メタクリル酸5.0重量部、カヤエステルO(t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、日本化薬アクゾ社製)7.0重量部、トルエン327.0重量部及び酢酸ブチル99.0重量部を110±2℃にて常法により反応させた。更に、カヤエステルO2.5重量部及びトルエン20重量部からなる混合液を滴下し、250℃にて1.5時間保持し、アクリル樹脂(A-3)を得た。得られたアクリル樹脂(A-3)は、酸価6.0mg KOH/g、ヒドロキシル価50mg KOH/g、数平均分子量13000、ガラス転移温度67℃、不揮発分50%であった。以下、本明細書中、配合量は、いずれも固形分比で表すものとする。

#### 【0131】実施例1

アクリルポリオール樹脂(A-1)50重量部、酸化チタン顔料(タイペークCR91、石原産業社製)50重量部、テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物①(加水分解率50%、重量平均分子量1020、2~8

量体の含有量41重量%) 8重量部、ガラス繊維(マイクロサーフェストランドREV-1、径13 $\mu$ m、長さ35 $\mu$ m、モース硬度6.5、日本硝子繊維社製) 5重量部をSGミルに投入し、ガラスビーズとともに30℃で1.5時間分散した。粒ゲージにて分散度を測定したところ、5ミクロン以下であった。更に、ブロックイソシアネート(ディスモジュールBL3175、住友バイエルウレタン社製) 15重量部と、触媒として、DBTLを固形分に対して0.1重量%添加し、ディスパーにて攪拌して塗料組成物を調製した。

#### 【0132】実施例2

ポリエステルポリオール樹脂(A-2) 50重量部、酸化チタン顔料(タイペークCR91、石原産業社製) 50重量部、テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物②(加水分解率55%、重量平均分子量1800、2~8量体の含有量26.8重量%) 5重量部、ガラス繊維(マイクロサーフェストランドREV-1、径13 $\mu$ m、長さ35 $\mu$ m、モース硬度6.5、日本硝子繊維社製) 5重量部、ポリメチルメタクリレートビーズ(テクポリマーMBX20、粒径20 $\mu$ m、積水化学社製) 5重量部をSGミルに投入し、ガラスビーズとともに30℃で1.5時間分散した。粒ゲージにて分散度を測定したところ、5ミクロン以下であった。更に、メラミン樹脂(スミマルM40S、住友化学社製) 5重量部、ブロックイソシアネート(コロネート2515、日本ポリウレタン社製) 15重量部と、触媒として、p-トルエンスルホン酸ジメチルアミノエタノール塩及びDBTLを固形分に対してそれぞれ0.3重量%及び0.1重量%添加し、ディスパーにて攪拌して塗料組成物を調製した。

#### 【0133】実施例3

ポリエステルポリオール樹脂(A-2) 50重量部、酸化チタン顔料(タイペークCR91、石原産業社製) 50重量部、テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物③(加水分解率60%、重量平均分子量2000、2~8量体の含有量21.9重量部) 5重量部、ガラスビーズ(GB210、粒径17 $\mu$ m、モース硬度6.5、東芝パロティーニ社製) 20重量部、ポリテトラフルオロエチレンパウダー(セフラルループF、粒径5 $\mu$ m、セントラル硝子社製) 2重量部をSGミルに投入し、ガラスビーズとともに30℃で1.5時間分散した。粒ゲージにて分散度を測定したところ、5ミクロン以下であった。更に、メラミン樹脂(サイメル235、メトキシ/プトキシ混合変性メラミン樹脂、三井サイテック社製) 15重量部と、触媒として、p-トルエンスルホン酸ジメチルアミノエタノール塩を固形分に対して0.3重量%添加し、ディスパーにて攪拌して塗料組成物を調製した。

#### 【0134】実施例4

ベース塗料として、ユニフロンC(白)(ポリフッ化ビ

ニリデン/アクリル混合樹脂系熱可塑性塗料、日本ペイント社製)を使用した。ユニフロンC(白)は、樹脂固形分100重量部に対して、酸化チタン顔料(タイペークCR97、石原産業社製) 100重量部を添加し、ガラスビーズミルで顔料を分散させた塗料である。ユニフロンC(白) 100重量部、テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物①(加水分解率50%、重量平均分子量1020、2~8量体の含有量41重量%) 5重量部、ポリアクリロニトリルビーズ(タフチックAM、粒径11 $\mu$ m、東洋紡社製) 5重量部をディスパーにて攪拌して塗料組成物を調製した。

#### 【0135】実施例5

ユニフロンC(白) 100重量部、テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物②(加水分解率55%、重量平均分子量1800、2~8量体の含有量26.8重量%) 5重量部、ポリメチルメタクリレートビーズ(テクポリマーMBX20、粒径20 $\mu$ m、積水化学社製) 10重量部をディスパーにて攪拌して塗料組成物を調製した。

#### 【0136】実施例6

ユニフロンC(白) 100重量部、テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物③(加水分解率60%、重量平均分子量2000、2~8量体の含有量21.9重量部) 5重量部、ガラス繊維(マイクロサーフェストランドREV-1、径13 $\mu$ m、長さ35 $\mu$ m、モース硬度6.5、日本硝子繊維社製) 5重量部、ポリテトラフルオロエチレンパウダー(MAXIFLUOR WHITE 2BI-A、粒径5~7 $\mu$ m、ローターインターナショナル社製) 2重量部をディスパーにて攪拌して塗料組成物を調製した。

#### 【0137】実施例7

ユニフロンC(白) 100重量部、テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物③(加水分解率60%、重量平均分子量2000、2~8量体の含有量21.9重量部) 8重量部、ガラス繊維(マイクロサーフェストランドREV-1、径13 $\mu$ m、長さ35 $\mu$ m、モース硬度6.5、日本硝子繊維社製) 5重量部、ポリメチルメタクリレートビーズ(テクポリマーMBX20、粒径20 $\mu$ m、積水化学社製) 5重量部をディスパーにて攪拌して塗料組成物を調製した。

#### 【0138】実施例8

アクリル樹脂(A-3) 50重量部、酸化チタン顔料(タイペークCR91、石原産業社製) 50重量部、テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物③(加水分解率60%、重量平均分子量2000、2~8量体の含有量21.9重量部) 10重量部、ガラス繊維(マイクロサーフェストランドREV-1、径13 $\mu$ m、長さ35 $\mu$ m、モース硬度6.5、日本硝子繊維社製) 5重量部をSGミルに投入し、ガラスビーズとともに30℃で1.5時間分散した。粒ゲージにて分散度を測定したと

ころ、5ミクロン以下であった。更に、イソシアネート（スミジュールN75、住友バイエルウレタン社製）5重量部を別に用意し、2液型塗料組成物を調製した。

#### 【0139】実施例9

アクリル樹脂（A-3）50重量部、酸化チタン顔料（タイペークCR91、石原産業社製）50重量部、テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物③（加水分解率60%、重量平均分子量2000、2~8量体の含有量21.9重量部）7重量部、ガラス繊維（マイクロサーフェストランドREV-1、径13 $\mu$ m、長さ35 $\mu$ m、モース硬度6.5、日本硝子繊維社製）5重量部、シリカ（ニプシールSS170X、大きさ2.7~3.5 $\mu$ m、モース硬度7、日本シリカ工業社製）2重量部、ポリメチルメタクリレートビーズ（テクポリマーMBX20、粒径20 $\mu$ m、積水化学社製）15重量部をSGミルに投入し、ガラスビーズとともに30℃で1.5時間分散した。粒ゲージにて分散度を測定したところ、5ミクロン以下であった。更に、イソシアネート（スミジュールN75、住友バイエルウレタン社製）5重量部を別に用意し、2液型塗料組成物を調製した。

#### 【0140】比較例1

ガラス繊維を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にして塗料組成物を調製した。

#### 比較例2

テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物①を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にして塗料組成物を調製した。

#### 【0141】比較例3

ガラス繊維5重量部をオルガノシリカゾル（MIBK-EST、粒径0.01 $\mu$ m、モース硬度7、日産化学社製）20重量部としたこと以外は、実施例1と同様にして塗料組成物を調製した。

#### 比較例4

ガラス繊維5重量部を粗大シリカ（ニプシールSS30S、粒径100 $\mu$ m、モース硬度7、日本シリカ工業社製）5重量部としたこと以外は、実施例1と同様にして塗料組成物を調製した。

#### 比較例5

テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物①及びポリアクリロニトリルビーズを添加しなかったこと以外は、実施例4と同様にして塗料組成物を調製した。

【0142】実施例1~9及び比較例1~5で得られた塗料組成物について、貯蔵安定性及び水の動的後退張力（Tr）を測定、評価した。評価方法は、下記に従った。

#### 【0143】貯蔵安定性

塗料組成物の粘度をシンナーを用いて60秒（フォードカップ#4、20℃）に調整した後、20℃の恒温条件で1週間保存した。保存後の塗料の沈殿物を確認した。結果を表1に示した。

○：沈降物がほとんどない、又は、沈降物があっても、ゆるやかな手攪拌で均一になる

△：沈降物はあるが、ディスパー攪拌（1000rpm）で均一になる（ソフトケーキ状）

×：沈降物がハードケーキ状で、ディスパー攪拌によっても塗料組成物にブツが残る

#### 【0144】水の動的後退張力（Tr）の測定

塗膜を形成させる面の裏面が、ポリテトラフルオロエチレンテープによりバックシールされた縦50mm、横25mm、厚さ0.5mmの大きさの試験片に各塗料組成物を用いて塗膜を形成させた後、図1に示した測定装置を用いて、支持台の移動速度20mm/分で塗装板にかかる荷重を測定し、水の動的後退張力（Tr）を算出した。塗装板の周囲長は、150mmであった。結果を表1に示した。

#### 【0145】塗装板調製方法

基材として、りん酸亜鉛処理を行った厚さ0.4mmの亜鉛めっき鋼板を用い、その表面に、ポリエステル樹脂系プライマー（フレキコートP600プライマー、日本ペイント社製）を乾燥膜厚6 $\pm$ 1 $\mu$ mとなるようにバーコーターで塗布し、到達板温220℃、1分で焼き付けた。その後、乾燥膜厚20 $\mu$ mとなるように、実施例1~10及び比較例1~5で得られた各塗料組成物をバーコーターで塗布し、到達板温220℃で1分焼き付けて塗膜を形成した。得られた塗膜について、鉛筆硬度、耐傷つき性、耐汚染性（油性速乾インキ、カーボン）及び耐雨垂れ汚染性を測定、評価した。評価方法は、以下のとおりであった。

#### 【0146】鉛筆硬度

JIS K 5400に従って、1時間以上乾燥させた塗膜にJIS S 6006に規定される鉛筆及び色鉛筆を用いて、鉛筆硬度試験を行い、塗膜に擦り傷が生じた鉛筆の濃度記号を塗膜の硬度とした。結果を表1に示した。

#### 【0147】耐傷つき性

塗装板を2枚用意し、表面同士を重ね合わせ、その上に61mm $\phi$ の台をのせ、更に1.0kgの錘を台の上ののせて、塗装板の一方を90°手前に回転させ、いわゆる回転スクラッチ法により塗膜表面の傷を観察した。

○：表面に傷、剥離が非常に少ないもの

△：上塗りには削られ、下塗りが露出しているもの

×：表面に傷や剥離が生じ、金属素地から剥がれるもの

#### 【0148】耐汚染性〔油性速乾インキ〕

塗装板に油性のフェルトペン（マジックインキ、赤色、寺西化学社製）で線を引き、室温で24時間乾燥した後、エタノールをしみこませたパッドで拭き取り、痕跡を調べた。結果を表1に示した。

○：痕跡なし

△：わずかに痕跡あり

×：痕跡あり



## 【0149】耐汚染性〔カーボン〕

塗装板に10%カーボンブラック水分散液2mlを滴下し、80℃で24時間乾燥後、水をしみこませたパッドで拭き取り、色差計を使用して非汚染域と拭き取り後の汚染域との色差 $\Delta E$ を測定した。結果を表1に示した。

◎： $\Delta E=1$ 未満

○： $\Delta E=1$ 以上10未満

△： $\Delta E=10$ 以上20未満

×： $\Delta E=20$ 以上

## 【0150】耐雨垂れ汚染性（超低汚染性）

塗装板を垂直に設置し、10°の傾斜をもった30cm\*

\*の浪板（3mmピッチで深さ3mmの溝が切つてあるもの）の屋根から雨が塗装面に流れ落ちるようにし、大阪府寝屋川市にて6か月放置した後、汚染状況を観察し、以下の基準に従って目視で判定した。結果を表1に示した。

◎：雨筋がつかない

○：雨筋がわずかにつく

△：雨筋がかなりつく

×：雨筋が顕著につく

## 10 【0151】

【表1】

		実施例									比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5
配合組成 (重量部)	タイベークCR91	50	50	50	—	—	—	—	50	50	50	50	50	50	—
	アクリルポリオール(A-1)	50	—	—	—	—	—	—	—	—	50	50	50	50	—
	ポリエステルポリオール(A-2)	—	50	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	アクリル樹脂(A-3)	—	—	—	100	100	100	100	50	50	—	—	—	—	100
	ユニフロニC	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ディスモジュールBL3175	15	—	—	—	—	—	—	—	—	15	15	15	15	—
	コロネート2515	—	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	コスミールM40S	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	サイメール235	—	—	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	スミジュールN75	—	—	—	—	—	—	—	5	5	—	—	—	—	—
	部分加水分解縮合物①	8	—	—	5	—	—	—	—	—	8	—	8	8	—
	部分加水分解縮合物②	—	5	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	部分加水分解縮合物③	—	—	5	—	—	5	8	10	7	—	—	—	—	—
	マイクロフェストランドREV-1	5	5	—	—	—	5	5	5	5	—	5	—	—	—
	GB210	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
サンクライトYO4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
ニブシールSS170X	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	
テクポリマーMBX20	—	5	—	—	10	—	5	—	15	—	—	—	—	—	
セフラルルーフ	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
タフテックAM	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
MAXIFLOR WHITE2BI-A	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	
MIBK-ST	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	
ニブシールSS30S	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	
貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	○	
水の動的後退張力(dyn/cm)	57	56	60	55	58	61	59	63	62	57	37	55	58	46	
鉛筆硬度	5H	6H	6H	3H	3H	4H	4H	4H	4H	H	5H	H	5H	F	
耐傷つき性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×	×	
耐汚染性（油性速乾インキ）	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	△	
耐汚染性〔カーボン〕	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	△	×	
耐雨垂れ汚染	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×	

【0152】以上のことから、アルコキシシランの部分加水分解縮合物の添加により、耐汚染性が向上し、骨材の添加により、耐傷つき性が向上することが判った。また、実施例1～9では、骨材を添加しても、塗料の貯蔵安定性に優れていることが判った。

## 【0153】製造例4 骨材含有プライマーの製造

スーパーラックDIFPO1プライマー（ウレタン変性エポキシ樹脂系／メラミン硬化型プライマー／ストロンチウムクロメート含有、日本ペイント社製）の塗料固形分100重量部に対し、バリタ（沈降性硫酸バリウム100、粒径0.5 $\mu$ m、モース硬度3.0～3.5、堺化学工業社製）5.0重量部、ガラス繊維（マイクロサーフェストランドREV-1、径13 $\mu$ m、モース硬度6.5、日本硝子繊維社製）5.0重量部を加え、ディスペーで攪拌して、無機骨材含有プライマーを得た。

## 【0154】実施例10

亜鉛めっき鋼板に、塗布型クロメート処理を施し、製造例4で得られた骨材含有プライマーを乾燥膜厚6 $\pm$ 1 $\mu$

mとなるようにバーコーターで塗装した。到達板温830℃、50秒で焼き付けた。更に、その上に、実施例1で得られた塗料組成物を乾燥膜厚20 $\mu$ mとなるようにバーコーターで塗布し、到達板温220℃で1分焼き付けて塗膜を形成した。得られた塗膜の鉛筆硬度を実施例1と同様にして評価したところ、6Hであった。

## 【0155】実施例11

実施例1で得られた上塗り塗料組成物の代わりに、実施例4で得られた上塗り塗料組成物を使用したこと以外は、実施例10と同様にして塗膜を形成した。得られた塗膜の鉛筆硬度を実施例1と同様にして評価したところ、4Hであった。

【0156】実施例10、11から、骨材含有プライマーを使用すると、同一の塗料組成物を用いて塗膜を形成した実施例1、4と比較して、塗膜の強度を更に高めることができることが判った。

## 【0157】

【発明の効果】本発明の塗料組成物は、上述の構成より



なるので、高硬度、高強度であり、耐傷つき性に優れ、耐汚染性、なかでも、耐雨垂れ汚染性に優れた塗膜を得ることができる。また、本発明の塗料組成物は、硬度、強度を高めるために骨材を使用しているが、塗料組成物中で骨材が沈降することなく、貯蔵安定性に優れている。更に、骨材として有機高分子粒子を用いた場合には、滑り性も優れており、雪滑り性等が要求される資材に好適に適用することができる。

【0158】本発明の塗膜形成方法は、本発明の塗料組成物を用いているので、高硬度、高強度であり、耐傷つき性、耐汚染性、その他の塗膜性能に優れた塗膜を得ることができる。また、骨材を含有したプライマーを使用\*

\* した場合には、塗膜の硬度、強度をより高めることができるので、耐傷つき性を更に向上させることができる。

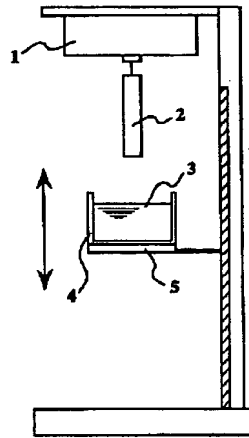
【図面の簡単な説明】

【図1】水の動的後退張力( $T_r$ )を測定するための装置を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- |   |       |
|---|-------|
| 1 | ロードセル |
| 2 | 試験片   |
| 3 | 測定液   |
| 4 | 容器    |
| 5 | 支持台   |

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 175/00

C 0 9 D 175/00

183/04

183/04

201/00

201/00

(72) 発明者 岡井 敏博

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ  
イント株式会社内